

Untersuchungen zur Anwendbarkeit der  
online-Kopplung IC-ICP-(AES, MS) zur  
Ermittlung thermodynamischer und kinetischer  
Daten des Zerfalls von Metall-Ligand-Komplexen

**- Dissertation -**

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) dem

Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
(Hochschulkennziffer 1180)

vorgelegt von

**M. Sc. Christian Winter**

geboren am 15.11.1986  
in Frankfurt/Main

Marburg/Lahn 2015

Erstgutachter : Prof. Dr. Seubert  
Zweitgutachter : Prof. Dr. Gottfried  
Einreichungsdatum : 18.11.2015  
Disputation : 19.01.2016



*„Mathematik ist die perfekte Methode,  
sich selbst an der Nase herum zu führen.“*

-Albert Einstein

1879-1955





## **Danksagungen**

Hiermit möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die dazu beigetragen haben, dass die vorliegende Arbeit erfolgreich abgeschlossen werden konnte.

Herrn Prof. Dr. A. Seubert möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des Themas, die wissenschaftliche Unterstützung und die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, sowie für die gewährten Freiheiten und Möglichkeiten in der Bearbeitung danken.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr. M. Gottfried.

Ebenfalls möchte ich mich beim gesamten Arbeitskreis Seubert für die Unterstützung und freundliche Aufnahme danken. Mein besonderer Dank gilt hier all denen, die mich sowohl fachlich, als auch praktisch bei dieser Arbeit unterstützt haben. Ebenso möchte ich mich bei David Nette und Mareike Wacker für die Einführung in die Messtechniken, sowie Erik Köhler und Lea Bohra für die Unterstützung in der Säulensynthese und dem Korrekturlesen bedanken.

Mein größter Dank geht an meine Familie und Freunde. Besonders an meine Frau Elena für den Rückhalt und die Unterstützung in der Zeit der Erstellung dieser Arbeit. Auch danke ich meinen Eltern und Schwiegereltern, die mich auf diesem Weg immer wieder bestärkt und unterstützt haben.



## Abstract

Christian Winter

### **Online-coupling IC-ICP-(OES, MS) as a tool for the determination of thermodynamic and kinetic data of less inert metal complex species**

Keywords: ion exchange chromatography, ICP-MS, ICP-OES, online coupling, 1-1-complexes, chelating agents, speciesdisintegration, complex decomposition, kinetics

This work investigates how far the online coupling IC-ICP-(OES, MS) can be applied for the determination of 1-1-complexes of trivalent metal ions. The chelating agents  $F^-$ ,  $Ox^{2-}$ ,  $NTA^{3-}$  and  $EDTA^{4-}$ , differing in their denticity, and the  $M^{3+}$ -ions of Cr, Al, Fe, Ga, In and lanthanoids were used. Only the EDTA-complexes of the lanthanoids, which show an extremely high aqua-ligand-exchange-rate, are sufficiently inert to be detected after the IC separation. For Fe, Ga und In with slower ligand-exchange-rates, the NTA-complexes are also determinable. Chromium and aluminum show such a low exchange rate that all complexes can be chromatographically characterized. It becomes apparent that the stability of the complex as well as the ligand-exchange-rate of the metal ion and the denticity of the chelating agents are important. In order to predict the inertness/labability of a 1-1-complex, an equation was derived using the complex stability constant  $K_K$  and the aqua-ligand-exchange-rate  $k_{H_2O}$  of the metal ion.

The not detected complexes decompose so fast, that only the  $M^{3+}$ -ion is observed.  $[GaOx]^+$  represents an exception. Its decomposition is on a similar timescale as the chromatographic separation. Therefore the obtained chromatogram is an overlay of the separation process and the decomposition. Those chromatograms were used to gain kinetic and thermodynamic data by simulating the decomposition process. The data is in good agreement with theoretically calculated species distributions. The decomposition rate is dependend of the flowrate, the metal to ligand ratio and the exchange capacity of the column. A simulated chromatogram for the case of inert complexes can also be derived from measurement and simualtion. This simulation shows a possibility to relocate the limitations of the coupling technique for less inert complexes by subsequent back calculation.



## Kurzzusammenfassung

Christian Winter

### Untersuchungen zur Anwendbarkeit der online-Kopplung IC-ICP-(AES, MS) zur Ermittlung thermodynamischer und kinetischer Daten des Zerfalls von Metall-Ligand-Komplexen

Stichworte: Ionenaustauschchromatographie, ICP-MS, ICP-AES, online-Kopplung, 1-1-Komplex, Komplexbildner, Speziesdesintegration, Kinetik

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, inwieweit die online-Kopplung IC-ICP-AES/-MS für die Bestimmung von 1-1-Komplexen dreiwertiger Metallionen geeignet ist. Dabei wurden Komplexe der  $M^{3+}$ -Ionen von Cr, Al, Fe, Ga, In und den Lanthanoiden mit den Liganden  $F^-$ ,  $Ox^{2-}$ ,  $NTA^{3-}$  und  $EDTA^{4-}$ , die sich in ihrer Zähigkeit unterscheiden, betrachtet. Für die Komplexe der Ionen, die eine sehr hohe Aqua-Liganden-Austauschrate aufweisen (Ln), sind nur die EDTA-Komplexe ausreichend inert, um nach der IC-Trennung detektiert werden zu können, wohingegen für Metallionen (Cr, Al) mit niedrigen Austauschraten alle untersuchten Komplexe chromatographisch charakterisiert werden können.

Alle nicht detektierten Komplexe zerfallen, mit einer Ausnahme, so schnell, dass nur das freie Metallion im Chromatogramm zu sehen ist. Der  $[GaOx]^+$ -Komplex zerfällt auf einer ähnlichen Zeitskala wie die chromatographische Trennung. Dies ergibt Chromatogramme, die eine Überlagerung des Trennprozesses mit dem Zerfallsprozess zeigen. Aus diesen wurden mit einem Simulationsprogramm kinetische und thermodynamische Daten ermittelt. Sie sind in guter Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Speziesverteilungen. Die Geschwindigkeitskonstante des Spezieszerfalls ist dabei abhängig von der Flussrate, dem Metall-zu-Ligand-Verhältnis und der Austauscherkapazität der Säule. Ebenfalls wurden Chromatogramme simuliert, die zeigen, wie eine Trennung aussehen würde, wenn  $[GaOx]^+$  kinetisch ausreichend inert wäre. Diese Simulationen zeigen eine Möglichkeit auf, die Grenzen der Anwendbarkeit der Kopplungstechnik für weniger inerte Komplexe durch nachträgliches Zurückrechnen weiter zu verschieben.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Literaturübersicht</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>10</b>
4.1	Chromatographie . . . . .	10
4.2	Ionenchromatographie . . . . .	12
4.2.1	Chromatographische Kenngrößen . . . . .	13
4.2.2	Modell der effektiven Ladung . . . . .	16
4.2.3	van't Hoff-Gleichung . . . . .	19
4.3	Peakverbreiternde Effekte - van Deemter-Theorie . . . . .	19
4.4	Mathematische Beschreibung von chromatographischen Signalen . .	22
4.4.1	Gauss'sche Verteilungsfunktion . . . . .	23
4.4.2	Exponentiell modifizierte Gauss-Funktion - EMG . . . . .	24
4.5	ICP-AES . . . . .	25
4.6	ICP-MS . . . . .	28
4.7	Berechnung von Speziesverteilungen . . . . .	29
4.7.1	Massenwirkungsgesetz . . . . .	29
4.7.2	Komplexbildungs- und -dissoziationskonstanten . . . . .	31
4.7.3	Effektive Komplexbildungskonstanten (Konditionalkonstan- ten) . . . . .	33
4.7.4	Ligandenaustauschkinetik von Komplex-Verbindungen . . . .	35
4.8	Kinetische Beschreibung von Speziesdesintegration während einer chromatographischen Trennung . . . . .	39
4.8.1	Reaktionen erster Geschwindigkeitsordnung . . . . .	39
4.8.2	Folgereaktionen . . . . .	40
4.8.3	Reaktionen zweiter Geschwindigkeitsordnung . . . . .	41
4.9	pH-Wert . . . . .	42
4.10	Lanthanoide . . . . .	44

4.11	Statistische Größen . . . . .	46
4.11.1	Nachweisgrenze - NWG . . . . .	46
4.11.2	Untergrundäquivalente Konzentration - BEC . . . . .	47
4.11.3	Signal-zu-Rausch-Verhältnis - SNR . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Auswertung</b>	<b>49</b>
5.1	Grundsätzliche Überlegungen bezüglich der Kinetik von 1-1-Komplexen dreiwertiger Metallionen und ihrer Untersuchung mittels IC . . . . .	49
5.2	Theoretische Betrachtung des Einflusses der Flussrate auf die effektive Kinetik des Komplexzerfalls . . . . .	60
5.3	Simulation und Auswertung der Speziesdesintegration . . . . .	64
5.3.1	Anleitung zur Anpassung der Speziesdesintegrations-Simulation an Messdaten . . . . .	68
5.3.2	Weiterentwicklung der Speziesdesintegrations-Simulation . . . . .	77
5.4	Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe dreiwertiger Metallionen der Haupt- und Nebengruppen . . . . .	80
5.4.1	Chrom-Komplexe . . . . .	80
5.4.2	Aluminium-Komplexe . . . . .	82
5.4.3	Eisen-Komplexe . . . . .	89
5.4.4	Gallium- und Indium-Komplexe . . . . .	92
5.5	Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen . . . . .	98
5.5.1	Thermodynamische Datengrundlage der Berechnungen der Lanthanoid-Speziesverteilungen . . . . .	98
5.5.2	Ionenchromatographische Untersuchungen der Lanthanoiden-Komplexe . . . . .	100
5.5.3	Betrachtung ausgewählter Ln-Modelllösungen mittels Anionenaustauschchromatographie und Flussratenvariation . . . . .	121
5.5.4	Untersuchung der LnEDTA-Chromatogramme mittels Simulation der Speziesdesintegration . . . . .	130



5.6	Weitere Untersuchungen einiger GaOx-Modelllösungen mittels IC-ICP-MS und Flussratenvariation . . . . .	137
5.6.1	Quantitative Betrachtung durch Peak-Fitting . . . . .	141
5.7	Quantitative Auswertung der chromatographischen Trennungen der GaOx-Modelllösungen mittels Speziesdesintegrations-Simulation . .	146
5.7.1	Einfluss der pH-Wert-Einstellung auf die Peakform . . . . .	150
5.8	Einfluss der Austauscher-Kapazität auf die Speziesdesintegration des Galliumoxalato-Komplexes . . . . .	151
5.8.1	Vergleich der Trennungen der GaOx-Modelllösungen auf dem verschiedenen Trennsäulen . . . . .	155
5.8.2	Kinetische und thermodynamische Ergebnisse aus der Kapazitäts-Variation der Trennsäulen . . . . .	156
5.8.3	Einfluss der Eluentkonzentration auf die Speziesverteilung .	163
5.9	Zusammenfassung der Untersuchungen der 1-1-Komplexe verschiedener dreiwertiger Metallionen bezüglich ihrer Inertheit/Labilität .	164
5.10	Untersuchungen zur Rückreaktion der Speziesdesintegration . . . .	169
5.10.1	Variation der Flussrate/Reaktionszeit . . . . .	171
5.10.2	Variation der Konzentrationen der Reaktanden . . . . .	172
5.11	Bestimmung der effektiven Ladung von Al-EDTA-Komplexen . . .	176
5.11.1	Thermodynamische Berechnung der effektiven Ladung . . .	176
5.11.2	Ionenaustauschchromatographie als Messtechnik zur Bestimmung der effektiven Ladung . . . . .	178
5.11.3	Einfluss der effektiven Ladung auf NMR-Messungen . . . . .	182
5.11.4	Vergleich der methodischen Ansätze zur Bestimmung der effektiven Ladung . . . . .	184
5.12	pH-Wert bei Eluentmischungen und Temperierung . . . . .	186
5.13	Abhängigkeit der Speziesverteilung von der Konzentration in Lösung	190
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>194</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>198</b>
7.1	Verwendete Chemikalien . . . . .	198
7.2	Herstellen von Eluenten und Modelllösungen für die IC-Messungen .	199

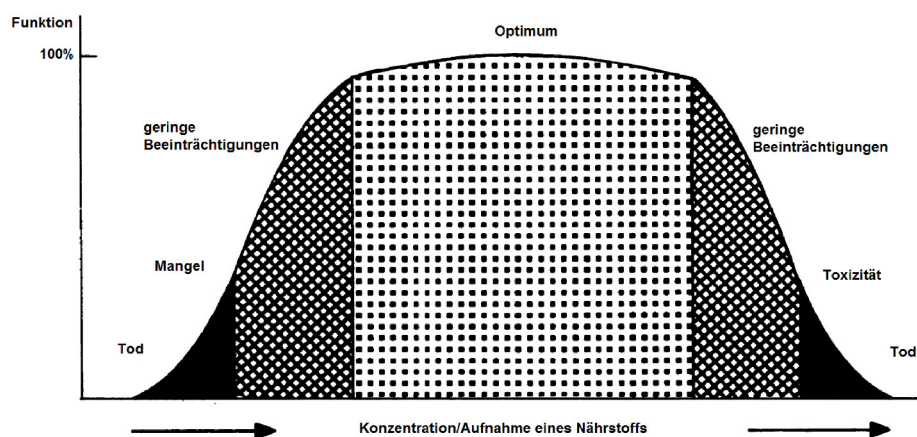
7.3	Probenvorbereitung und Durchführung der NMR-Messungen . . . .	200
7.4	Verwendete Geräte und Software . . . . .	201
7.5	Herstellung des Kationenaustauschermaterials . . . . .	201
7.6	Packen der Trennsäulen . . . . .	202
<b>8</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>204</b>
	<b>Literatur</b>	<b>206</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>223</b>
9.1	Linien-scans ICP-AES . . . . .	223
9.2	Thermodynamische Datengrundlage von Visual MINTEAQ . . . . .	233





## 1 Einleitung und Motivation

Spurenelemente sind von entscheidender Wichtigkeit für das Leben auf unserem Planeten. Für alle essentiellen Spurenelemente gilt, dass diese ab einer gewissen Konzentration toxisch wirken. Dabei sind die Mengen, die eine toxische Reaktion hervorrufen, für jede Substanz unterschiedlich. Der grundlegende Zusammenhang zwischen Aufnahme eines essentiellen Spurenelementes und dessen Wirkung auf eine bestimmte biologische Funktion ist in Abbildung 1 dargestellt.



**Abbildung 1:** Abhängigkeit der Wirkung eines essentiellen Spurenelementes von der Konzentration; adaptiert nach<sup>[1]</sup>.

Dabei ist die biologische Wirkung (inklusive der Toxizität), von der genauen chemischen Vorliegensform abhängig, die als „Spezies“ bezeichnet wird.<sup>[2]</sup>

In der analytischen Chemie stehen die beiden Teildisziplinen Spurenanalytik und Elementspeziesanalytik (ESA) eng verzahnt für die Bearbeitung solcher Fragestellungen. Ein anschauliches Beispiel für die Elementspeziesanalytik von Spurenelementen ist die Unterscheidung der Oxidationstufen des Chroms. Die Angabe eines allgemeinen Chromgehaltes in einer Probe macht hier toxikologisch keinen Sinn, da nur Chrom(VI) eine hohe Toxizität aufweist, Chrom(III) aber nicht. Die Quantifizierung der unterschiedlichen Spezies ist hier zielführend.<sup>[3]</sup>

Um diesen fortgeschrittenen Fragestellungen Rechnung zu tragen, wurden in der Vergangenheit verschiedenste Messtechniken angewendet. Spektroskopische Methoden bieten sich hierbei zunächst an, da sie nur eine geringe Wechselwirkung

mit der Probe eingehen und kaum Gefahr besteht, in vorhandene Gleichgewichte einzugreifen und diese zu verschieben. Allerdings kann die Spektroskopie nur dann direkt angewendet werden, wenn eine spektroskopische Unterscheidung zwischen den einzelnen Spezies möglich ist. Eine interessante Variante für besondere Spezialfälle ist die Anwendung von Femtosekundenpulsen in der Laserspektroskopie, wobei zirkular polarisiertes Licht als ionisierende Strahlung in Verbindung mit der Massenspektrometrie verwendet wird, um Enantiomerenpaare in Mischlösungen unterscheiden und quantifizieren zu können. Dies ist zum Beispiel für (*R*)- und (*S*)-Methylcyclopentanon weder mit einfachen chromatographischen oder spektroskopischen Methoden möglich.<sup>[4]</sup>

Iterative Rechenverfahren werden für die Bestimmung von Speziesverteilungen ebenfalls immer wichtiger. Sie bieten sich genau dann an, wenn die eigentliche Fragestellung experimentell nicht direkt zugänglich ist, oder das betrachtete System hinreichend beschrieben werden kann. Für wässrige Systeme, in denen die Speziesverteilung von Metallionen und Liganden bestimmt werden soll, kann über die Konzentrationen der beteiligten Spezies und der Gleichgewichtslage der ablaufenden Reaktionen im System eine Berechnung erfolgen.<sup>[5]</sup> Die Richtigkeit der berechneten Ergebnisse hängt dabei stark davon ab, ob alle beteiligten Spezies und die möglichen Reaktionen bekannt und korrekt beschrieben sind. Wenn hier keine großen Einschränkungen vorliegen, so sind iterativen Rechenverfahren experimentell weniger aufwendige Möglichkeiten, eine erste Antwort auf die Frage nach der Speziesverteilung zu geben.

Für einige Fragestellungen der Elementspeziesanalytik bietet sich auch eine Kopplung von Chromatographie und Spektroskopie/Massenspektrometrie an. Besonders für die Untersuchung von Komplexspezies ist dieser Ansatz prinzipiell vielversprechend. Da Komplexe sehr häufig eine Ladung tragen, ist die Ionenaustauschchromatographie eine geeignete Trenntechnik, um die Komplexe zu separieren. Für eine sensitive Detektion können verschiedene spektroskopische und massenspektrometrische Methoden direkt gekoppelt werden. Zwei Detektoren, die häufig in Verbindung mit der (Ionen)chromatographie verwendet werden, sind das ICP-AES/-MS und das ESI-MS. Ein ICP, unabhängig davon, ob ein AES oder MS als Detektor zum Einsatz kommt, bietet ein Maximum an Empfindlichkeit gegenüber dem betrachteten Metallzentrum, zerstört aber aufgrund der Bedingungen im Plas-

ma alle weiteren Speziesinformationen, und kann nur eine quantitative Aussage über die Metallkonzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt in der chromatographischen Trennung machen. Ein ESI-MS ist dagegen in der Lage Speziesinformationen aufzuzeichnen. Dies ist in der schonenderen Ionisierungstechnik begründet. Allerdings hat ein ESI-MS nicht die gleichen Nachweisgrenzen wie ein ICP und die Quantifizierung ist schwierig. Auch eine Kopplung der Chromatographie mit beiden Techniken simultan ist möglich, um die Vorteile beider Techniken zu vereinen. Wird ein Metall-Ligand-System chromatographisch untersucht, so ist zu beachten, dass die Komplexbildung eine reversible Reaktion ist, bei der im thermodynamischen Gleichgewicht die Hin- und Rückreaktion gleich schnell verlaufen. Bei der chromatographischen Trennung werden Reaktanden dieses Gleichgewichtssystems räumlich voneinander getrennt und das System reagiert darauf im Allgemeinen nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs von LE CHATELIER. Von entscheidender Wichtigkeit für die Richtigkeit der Ergebnisse für die Speziesverteilung aus der Trennung ist die Frage, ob die Reaktion des Systems bedeutend langsamer verläuft als die Chromatographie. Ist dies der Fall, so spiegelt das Ergebnis der chromatographischen Trennung die Speziesverteilung in Lösung wider. Ist dies allerdings nicht der Fall, so wird der Trennung noch der Effekt der Reaktion des Systems auf die Änderung des Gleichgewichts überlagert. Dann kann die Speziesverteilung vor der Trennung nicht direkt aus dem Chromatogramm durch Integrieren erhalten werden.

Zur genaueren Untersuchung der Anwendbarkeit von Ionenaustauschchromatographie für die Bestimmung von Komplexen müssen drei speziesspezifische Parameter beachtet werden: die Komplexstabilität, die Ligandenaustauschrate des Metallions und die Zähigkeit des Liganden. Die Stabilitätskonstante eines Komplexes  $K_K$  ist die quantitative Beschreibung der Komplexstabilität und gibt Aufschluss darüber, ob und in welchem Maße dieser Komplex bei gewissen äußeren Parametern, wie zum Beispiel dem pH-Wert oder der Temperatur, und bestimmten Ausgangskonzentrationen des Metallions und des Komplexbildners im thermodynamischen Gleichgewicht gebildet wird. Allerdings gibt  $K_K$  nicht an, wie schnell dieses Zustand erreicht wird, und wie schnell die Hin- und Rückreaktion dann ablaufen. Die Ligandenaustauschrate ist dagegen eine kinetische Größe. Um die Kinetik des Ligandenaustauschs von Metallionen, die die gleiche Ladung und verwandte Koor-

dinationsgeometrien aufweisen, vergleichen zu können, kann die Aqua-Liganden-Austauschrate  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  verwendet werden. Diese ist ein guter Anhaltspunkt dafür, wie schnell eine Ligandenabspaltung oder die Komplexbildung im thermodynamischen Gleichgewicht abläuft. Die Zähigkeit eines Liganden spielt sowohl für die kinetische, als auch für die thermodynamische Seite dieser Betrachtung eine Rolle. Mit steigender Anzahl an koordinativen Bindungen zwischen einem Liganden und dem Zentralatom steigt die Komplexbildungskonstante  $K_K$  aufgrund entropischer Effekte, während gleichzeitig auch die kinetische Inertheit zunimmt, da alle Bindungen auf einmal gebrochen werden müssen, damit eine Ligandenabspaltung erfolgen kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür nimmt exponentiell mit der Zähigkeit ab.

Für die Anwendung einer Kopplung von Ionenaustauschchromatographie mit einem elementspezifischen Detektor für die Bestimmung von Speziesverteilungen in Metall-Ligand-Systemen wäre es also wünschenswert vor einer Messung abschätzen zu können, ob die erhaltenen chromatographischen Daten die Speziesverteilung vor der Trennung wiedergeben oder nicht.

## 2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, grundlegende Trends zu untersuchen und zu benennen, nach denen bewertet werden kann, ob ein betrachtetes Metall-Ligand-System mittels IC-ICP-AES/MS-Kopplung sinnvoll untersucht werden kann. Dies soll anhand der 1-1-Komplexe verschiedener Metall(III)-Ionen und Liganden geschehen. Als  $\text{M}^{3+}$ -Ionen sollen  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  und alle  $\text{Ln}^{3+}$  verwendet werden. Diese dreiwertigen Metallionen sind in wässriger Lösung alle stabil.  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ox}^{2-}$ ,  $\text{NTA}^{3-}$  und  $\text{EDTA}^{4-}$  sollen als Komplexbildner zum Einsatz kommen. Dabei soll ein besonderer Fokus auf die Aqua-Liganden-Austauschkinetik des Komplexzentrums und die Zähigkeit des Liganden gelegt werden. Für Metall-Ligand-Systeme, die aufgrund ihrer kinetischen Labilität gerade nicht mehr direkt chromatographisch untersucht werden können, soll eine kinetische Simulation des Komplexzerfalls während der chromatographischen Trennung durchgeführt werden. Diese Simulation<sup>[6]</sup> ist in der Lage, den Zerfall zurückzurechnen und somit die Speziesverteilung vor Beginn der Trennung zu ermitteln.



Zudem sollen die Einflüsse verschiedener experimenteller Parameter auf die Speziesdesintegration untersucht werden. Diese Parameter sind die Austauscherkapazität der chromatographischen Säule, das Metall-zu-Ligand-Verhältnis in der Modelllösung, die Flussrate und die Art und Weise wie der pH-Wert der Lösungen eingestellt wird. Außerdem soll das verwendete Simulationsprogramm verbessert und vereinfacht werden.

Die Gleichgewichtseinstellung zwischen  $[\text{AlEDTA}]^-$  und  $\text{AlEDTA}_{(\text{aq})}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert soll sowohl ionenchromatographisch als auch mittels NMR betrachtet werden. Ebenfalls soll dabei die Ladungsbestimmung in der IC und einige dazu gehörige experimentelle Fragestellungen genauer untersucht werden.

### 3 Literaturübersicht

Metallkomplexe von Aminopolycarbonsäuren (APCAs) spielen in der Umwelt und in biologischen Prozessen eine große Rolle.<sup>[7,8]</sup> Trotzdem sind nur für wenige Bereiche der Elementspeziesanalytik sensitive und selektive Bestimmungsmethoden bekannt. Diese Bereiche sind entweder von großem industriellen Interesse oder besitzen aufgrund ihrer Toxizität eine Relevanz. Beispielhaft seien hier die Chrom(III)/Chrom(VI)-Unterscheidung<sup>[9,10]</sup> und die Elementspeziesanalytik von Arsen, Antimon und Selen genannt.<sup>[11,12]</sup> Auch die Bestimmungen von Quecksilber, Cadmium und Blei fallen in die Kategorie der toxikologisch interessanten Spezies. Sie wurden zum Beispiel als 2-Sulfanylethansulfonat-Komplex (Hg, Cd),<sup>[13]</sup> als Phytochelatins-Komplex (Cd),<sup>[14]</sup> oder als Aminosäure-Komplexe (Cd, Pb)<sup>[15]</sup> bestimmt.

Die Art der zu bestimmenden Spezies wird von der Fragestellung definiert. In der Medizin ist es zum Teil ausreichend monomeres, oligomeres und polymeres Aluminium zu unterscheiden, wenn es darum geht, ob die Blut-Hirn-Schranke überwunden werden kann.

Die Ionenaustauschchromatographie ist bei der Verwendung eines geeigneten Detektors zur Bestimmung von Metallkomplexen prinzipiell sehr gut geeignet.<sup>[16]</sup> Grundsätzlich werden zwei Arten von Metallkomplexen häufig mittels IC bestimmt, nämlich Komplexe mit drei- und mehrzähligen Liganden und/oder mit inerten Metallionen. Unter den mehrzähligen Komplexbildnern spielt EDTA eine

herausragende Rolle für Komplexe mit Schwermetall-Ionen,<sup>[17–25]</sup> während Aluminium und Chrom als inerte Zentralteilchen im besonderen Fokus stehen. Für Aluminium liegt dies an der Vielzahl der zu untersuchenden Komplexe mit  $F^-$ ,  $Ac^-$ ,  $Ox^{2-}$ ,  $Cit^{3-}$  und  $OH^-$  als Liganden,<sup>[26–32]</sup> und für Chrom an der Toxizität der Verbindungen.<sup>[33–35]</sup>

Metallkomplexe lassen sich ebenfalls in Biomaterialien bestimmen.<sup>[36,37]</sup> Häufig werden hierbei die Aluminium-Komplexe betrachtet, wobei dies in verschiedenen Matrices, wie zum Beispiel Humanserum<sup>[38]</sup>, Waldboden<sup>[39]</sup> und Pflanzen<sup>[40]</sup>, geschieht. In Verbindung mit einem ICP-AES als Detektor kann die Aluminiumaufnahme von Hortensien mit guter Empfindlichkeit mittels Ionenaustauschchromatographie untersucht werden.<sup>[41,42]</sup> Auch andere zwei- und dreiwertige Metalle wurden in Realproben in Bezug auf ihre Komplexe untersucht.<sup>[43–45]</sup>

Eine explizite, systematische Untersuchung zur Anwendbarkeit der IC in der ESA von Metallkomplexen bezüglich der kinetischen Inertheit der Metallionen und der Zähigkeit der Liganden ist noch nicht durchgeführt worden.

Andere Trenntechniken (CE, SEC) eignen sich ebenfalls für die Untersuchung von Metallspeziesverteilungen, wenn sich die zu analysierenden Spezies bezüglich des Trennprozesses unterscheiden.<sup>[46,47]</sup> BARAJ et al. trennten zum Beispiel verschiedene Schwermetalle als EDTA-Komplexe mittels CE.<sup>[48]</sup> Eine interessante Anwendung der CE haben IKI et al. durchgeführt. Sie verwendeten die CE als Reaktor für die Betrachtung von Aluminium(III)- und Gallium(III)-Komplexen und variierten die Reaktionszeit, indem sie die angelegte Spannung veränderten. Dadurch war es nicht notwendig in das eigentliche Trennsystem und seine chemischen Bestandteile einzugreifen, um diese Variation durchführen zu können.<sup>[49]</sup>

Die Bestimmung von Metallionen in Lösung mittels LC wird auch mithilfe ihrer (mehrzähligen) Komplexe durchgeführt. Dazu wird dem Eluenten ein Komplexbildner hinzugefügt, der im Überschuss zu den Metallionen vorliegt. Dadurch wird eine quantitative Komplexierung erreicht. Es kommen Oxalat,<sup>[50–52]</sup> NTA<sup>[53]</sup> und EDTA,<sup>[54,55]</sup> sowie diverse andere organische Liganden<sup>[56,57]</sup> zum Einsatz.

Einen ähnlichen Versuchsaufbau, aber das nahezu entgegengesetzte Ziel, haben Untersuchungen zur Bestimmung von APCAs nach deren Komplexierungsreaktion mit einem Überschuss an Indium oder Palladium mittels IC-ICP-MS.<sup>[58–60]</sup> Auch hier werden nur mehrzählige Komplexbildner bestimmt.

In der HPCIC (*High Performance Chelation Ion Chromatography*), einer speziellen Form der Kationenaustauschchromatographie, werden stationäre Phasen mit immobilisierten, geladenen Molekülen auf der Oberfläche verwendet. Diese Austauscherguppen sind strukturell eng verwandt mit chelatisierenden Komplexbildnern. Um eine ausreichende Trennung zu erreichen, muss eine hohe thermodynamische Stabilität der zu bildenden Komplexe zwischen Analyten und Austauscherguppen gegeben sein. Durch den Chelateffekt wird dies hier erreicht. Gleichzeitig muss die Verweildauer der Analyten auf der stationären Phase kurz sein, damit keine zu starke Peakverbreitung auftritt. Dies wird häufig durch die Verwendung von oxalat-analogen Austauscherguppen erreicht, da die Kinetik des Komplexzerfall, und somit die Verweildauer, exponentiell von der Anzahl der Bindungen zwischen Liganden und Metallion abhängig ist.<sup>[61,62]</sup>

Die Ionenaustauschchromatographie kann auch für die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten verwendet werden.<sup>[63–65]</sup> Allerdings müssen die Komplexe kinetisch ausreichend inert sein, um chromatographisch getrennt werden zu können, was entweder durch mehrzählige Komplexbildner<sup>[66,67]</sup> oder durch Metallionen mit langsamer Ligandenaustauschkinetik<sup>[68]</sup> erreicht wird. Einen anderen Ansatz für die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten verfolgte WACKER, die  $K_K$ -Werte mithilfe der Kopplungstechnik IC-ICP-AES und dem Vergleich mit literaturbekannten Komplexen ermittelt.<sup>[69]</sup>

Die Untersuchungen von Gallium-Komplexe in wässriger Lösung haben HARRIS et al. in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts voran gebracht, als ein medizinisches Interesse an Gallium-Komplexen aufkam.<sup>[70]</sup>

Für die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten von Komplexreaktionen sind Messtechniken zu verwenden, deren Messrate bedeutend schneller ist als die zu betrachtende Reaktion. Für sehr langsam zerfallende Aluminiumcitrat-Komplexe kann dies mittels IC geschehen.<sup>[71]</sup> Bei einigen Reaktionen bietet sich die NMR-Spektroskopie als Messtechnik an.<sup>[72–74]</sup> Dabei ist es allerdings wichtig, welcher Kern betrachtet wird. Al-NMR-Messungen ergeben für unsymmetrische Komplexe sehr breite Signale, die eine Auswertung stark erschweren.<sup>[75]</sup>

HIRAISHI et al. haben die Kinetik des Komplexzerfall von Aluminiumacetato-Komplexen mittels *pressure jump*-Methoden untersucht und festgestellt, dass ein

Acetat-Verlust bei  $[\text{AlAc}_2]^+$  schneller vonstatten geht als bei  $[\text{AlAc}]^{2+}$ . Dieser Befund wird mit der elektrostatischen Anziehungskraft, die jeweils auf die Liganden wirkt, begründet und lässt sich qualitativ auf andere Komplexe übertragen.<sup>[76]</sup>

In der Chromatographie geht die erste Beschreibung von dynamischen Prozessen während einer Trennung auf KELLER et al. zurück, die die Entstehung von zusätzlichen Spots in der Dünnschichtchromatographie dadurch erklärten.<sup>[77]</sup> Zeitgleich simulierten KALLEN et al. das Auftreten von irreversiblen Reaktionen in der Gaschromatographie und deren Auswirkungen auf die Peakformen im Chromatogramm.<sup>[78]</sup> Diese Beschreibung ist eine der wenigen, die sich mit irreversiblen Reaktionen beschäftigt. Allerdings werden keine Vergleiche zu experimentellen Daten angestellt. Das in früheren Arbeiten entwickelte Simulationsprogramm, welches in der Lage ist den Komplexzerfall während einer chromatographischen Trennung zu simulieren und daraus kinetische Informationen über diesen Prozess und thermodynamische Daten über den Zustand vor der Trennung zu erhalten, arbeitet nach einem ähnlichen inkrementellen Rechenmuster für die Betrachtung der Zerfallsreaktion.<sup>[6]</sup>

Von weitaus größerem Interesse sind reversible Umwandlungen von Enantiomeren oder Diastereomeren während der chromatographischen Trennung.<sup>[79–81]</sup> Die Analyten haben häufig eine pharmazeutische Relevanz und werden großtechnisch hergestellt. Dabei kann die Gaschromatographie als Screening-Technik für die Katalyse-Forschung verwendet werden, wobei die katalytisch aktive Spezies auf der stationären Phase der GC-Säule zu finden ist.<sup>[82–84]</sup> Die ersten quantitativen Betrachtungen dieser reversiblen Enantiomerisierungsreaktionen wurden von SCHURIG et al. durchgeführt.<sup>[85]</sup> Dabei etablierte sich der Begriff der *Dynamischen Chromatographie*, hier der Dynamischen Gaschromatographie (DGC), für die chromatographische Untersuchung von Spezies, die auf der Säule Reaktivität aufweisen. Zeitgleich erfolgten erste Untersuchungen der chromatographischen Säule als Reaktor, was einem ähnlichen Ansatz entspricht, wie dem von SCHURIG, allerdings den Fokus auf die technische Chemie legt.<sup>[86]</sup>

Anfang diesen Jahrhunderts wurde die mathematische Betrachtung und Auswertung von Chromatogrammen stark vorangetrieben.<sup>[87]</sup> Hieran haben TRAPP et al. einen großen Anteil.<sup>[88–91]</sup> Die von ihnen veröffentlichten Rechensysteme beruhen auf einer graphischen Auswertung der Chromatogramme und der enthaltenen Pa-

parameter wie Peakhöhen, Retentionszeiten und Plateaus zwischen den Peaks. Für die Berechnung der kinetischen Daten ist eine Software verfügbar.<sup>[92]</sup> In den letzten Jahren wurden diese Verfahren weiterentwickelt und ein besonderer Fokus auf die zugrundeliegende Mathematik<sup>[93]</sup> und die resultierende Peakform gelegt.<sup>[94]</sup>

Auch für andere Trenntechniken wurden Rechensysteme entwickelt, die die Auswertung von Chromatogrammen aus dynamischen Messungen erlauben. Besonders eine Übertragung auf die Kapillarelektrophorese war leicht möglich, da peakverbreiternde Phänomene in ähnlichen Größenordnungen auftreten.<sup>[95–99]</sup> Ebenso wurde die dynamische HPLC (DHPLC) auf ihre Eignung als Methode für die Betrachtung von Reaktionskinetiken untersucht.<sup>[100,101]</sup> Neben den Diastereomeren-<sup>[102]</sup> und Rotameren-Umwandlungen,<sup>[103]</sup> spielen hier mathematische Auswertungen mittels Fouriertransformation eine größere Rolle als in der DGC.<sup>[104]</sup>

Außerdem wurden ähnliche Untersuchungen mithilfe der überkritischen Flüssigkeitschromatographie (SFC)<sup>[105]</sup> und der Größenausschlusschromatographie (SEC)<sup>[106]</sup> durchgeführt, wobei die Auswahl an reaktiven Substanzen, die mit der jeweiligen Technik trennbar sind, relativ klein ist.

Allen betrachteten Systemen liegt zugrunde, dass eine Reaktion 1. Geschwindigkeitsordnung abläuft. Für höhere Ordnungen sind nur wenige Beispiele bekannt.<sup>[107,108]</sup> Dies liegt zum einen an der komplizierter zu beschreibenden Kinetik, und zum anderen an den technisch und wirtschaftlich weniger interessanten Systemen, die solche Reaktionskinetiken aufweisen.

Außerdem liegt der Fokus aller beschriebenen Verfahren auf reversiblen Reaktionen und eine direkte Anpassung an irreversible Reaktionen ist nicht möglich. In dieser Lücke ist das in früheren Arbeiten erstellte Programm angesiedelt, welches den Zerfall von Metallkomplexen während der chromatographischen Trennung inkrementell simuliert.<sup>[6]</sup>

Ein wichtiger Bestandteil dieses Simulationsprogramm und auch aller Peakflächenbestimmungen in dieser Arbeit ist die EMG-Funktion, die in der Lage ist, unsymmetrische Peaks im Chromatogramm mathematisch zu beschreiben.<sup>[109–113]</sup> Diese ist anderen Peak-Fitting-Funktion hinsichtlich der Anzahl der verwendeten Parameter und der Normierbarkeit überlegen.<sup>[114–116]</sup> Eine gute und leicht zu adaptierende Anleitung zur Implementierung dieser Funktion in *Excel* wurde von NIKITAS et al. veröffentlicht.<sup>[116]</sup>

### 4 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen der vorliegenden Arbeit erläutert werden. Dabei soll es sich allerdings nicht um eine vollständige Abhandlung im Stile eines Lehrbuches handeln, sondern nur die Dinge erklären, die für diese Arbeit notwendig sind. Für vertiefende Erklärungen und einige Herleitungen sei auf weiterführende Fachliteratur verwiesen.

#### 4.1 Chromatographie

Allgemein lässt sich die Chromatographie als ein Verfahren zur Trennung von Stoffgemischen definieren, bei dem die zu trennenden Substanzen (Analyten) mithilfe einer stationären und einer mobilen Phase aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zu den beiden Phasen aufgetrennt werden. Unabhängig von der genauen Art der Chromatographie, auf die im Folgenden noch genauer eingegangen werden soll, wird die Probe in eine kontinuierlich über eine fixierte stationäre Phase fließende mobile Phase injiziert. Dabei stellt sich eine Verteilung der Analyten - je nach Stoffeigenschaften - zwischen stationärer und mobiler Phase ein. Die Verteilungskonstante  $K_C$  gibt im Allgemeinen das Verhältnis der Konzentrationen einer Substanz in zwei nicht mischbaren Phasen bei einer gegebenen Temperatur nach dem NERNST'schen Verteilungssatz an. Für die Chromatographie gibt  $K_C$  das Verhältnis der Konzentrationen in der stationären Phase  $c_S$  und in der mobilen Phase  $c_M$  an, wie in Gleichung (1) zu sehen ist:<sup>[117]</sup>

$$K_C = \frac{c_S}{c_M} \quad (1)$$

Um eine erfolgreiche, chromatographische Trennung zu erreichen, müssen sich die Verteilungskoeffizienten der zu trennenden Analyten und damit auch ihre Verweilzeit in der stationären Phase hinreichend unterscheiden. Dieser Effekt des Verweilens der Analyten in der stationären Phase wird Retention genannt. Wird die unterschiedliche Retention der einzelnen Analyten mit einem kontinuierlichen Fluss der mobilen Phase kombiniert, so ergeben sich verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten für die Analyten und somit eine räumliche Trennung untereinander.<sup>[118]</sup>

Historisch gesehen gilt TSWETT als Erfinder der modernen Chromatographie. Auch wenn seine Arbeiten in den ersten Jahren des 20. Jahrhunderts keine komplizierten Trennungen waren, so zeichnet er sich doch für die erste gezielte Anwendung dieses Prinzips aus und gab dem Verfahren auch den Namen „Chromatographie“, welcher aus den griechischen Wörtern für „Farbe“ (*chroma*) und „schreiben“ (*graphein*) zusammengesetzt ist. Diese Begriffe liegen nahe, da er verschiedene, farbige Xanthophylle und Chlorophylle auf einer farblosen, stationären Phase trennte und deren Wanderung über die Säule optisch zu beobachten war.<sup>[118,119]</sup>

Zu Beginn der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurde die Entwicklung der Chromatographie entscheidend voran getrieben. Hierbei sind besonders die Arbeiten von MARTIN und SYNGE,<sup>[120]</sup> sowie die Entwicklung der Gaschromatographie (GC) und Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) hervorzuheben. GC und HPLC sind heutzutage zusammen mit der Massenspektrometrie Eckpfeiler der modernen, analytischen Chemie geworden.<sup>[119]</sup>

Die einzelnen chromatographischen Techniken lassen sich grob anhand des zugrunde liegenden Retentionsmechanismus unterscheiden und klassifizieren, wobei allerdings bei verschiedenen Techniken mehr als ein Mechanismus verantwortlich für die Trennung ist. In der HPLC sind Verteilungsgleichgewichte zwischen der stationären und der mobilen Phase entscheidend. Diese werden hervorgerufen durch Unterschiede zwischen den einzelnen Analyten in ihren Löslichkeiten in den beiden Phasen.

Ein etwas anders gearteter Trennmechanismus beruht auf der unterschiedlichen Adsorptionsaffinität der Analyten zu der stationären Phase. Dies tritt dann auf, wenn eine mindestens polare, wenn nicht sogar ionische, stationäre Phase verwendet wird, da sich dann ein dynamisches Gleichgewicht zwischen adsorbierten Analyten und in der mobilen Phase vorliegendem Analyten einstellt. Dabei wechseln die Analyten reversibel zwischen einer immobilisierten Schicht der mobilen Phase direkt an der stationären Phase und der fließenden, mobilen Phase. In der Ionenaustauschchromatographie ist dieser Adsorptionsmechanismus entscheidend für die Retention, wobei dort, je nach experimentellen Bedingungen auch die Einstellung von Verteilungsgleichgewichten eine Rolle spielen kann.

Von diesen beiden Trennmechanismen, die grundsätzlich auf einer Affinität der

Analyten zur stationären Phase beruhen, unterscheidet sich das Trennprinzip der Größenausschlusschromatographie grundlegend. Hierbei werden Analyten aufgrund ihrer Größe in Lösung aus dem Inneren einer porösen, stationären Phase ausgeschlossen. Ist die Porösität der stationären Phase ausreichend weit gefächert, so lassen sich Analyten nach ihrer Größen auftrennen. Dabei eluieren kleinere Analyten zuletzt, da ihnen im Gegensatz zu den größeren Analyten auch die Mikro- und Mesoporen der stationären Phase zugänglich sind, was ihre chromatographische Wegstrecke stark verlängert.<sup>[119]</sup>

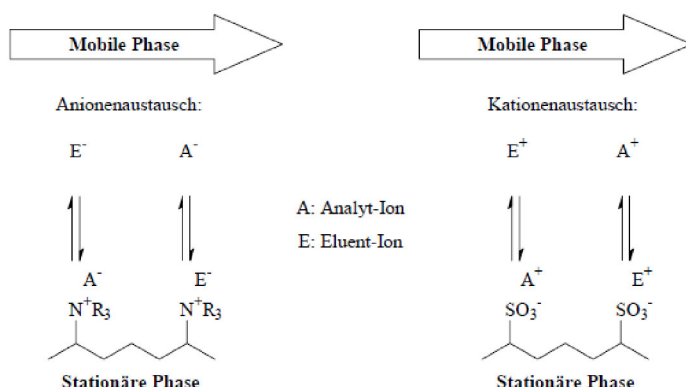
## 4.2 Ionenchromatographie

Grundsätzlich lässt sich die Verwendung von Ionenaustauschern bis ARISTOTELIS (384-322 v. Chr.) zurückverfolgen. Er bereitete verunreinigtes Wasser auf, indem es es durch Ton- und Sandschichten leitete.<sup>[119]</sup> Die Ionenchromatographie als chromatographische Technik ist erst seit 1975 von SMALL, STEVENS und BAUMANN wissenschaftlich fundiert beschrieben.<sup>[121]</sup> Ionenchromatographie ist dabei als eine flüssigchromatographische Trenntechnik zu verstehen, die Ionen in Säulen mit kontinuierlicher Detektion und Quantifizierung auftrennt. Die wichtigste ionenchromatographische Methode ist hierbei die Ionenaustauschchromatographie (IC), die in dieser Arbeit verwendet wird, und auf welche im Folgenden auch ausschließlich eingegangen werden soll.<sup>[119]</sup>

In Abbildung 2 ist die grundlegende Reaktion an der stationären Phase dargestellt, welche in der gezeigten Form stöchiometrisch abläuft.

Im Zustand ohne Analyt auf der Trennsäule, befindet sich in unmittelbarer Nähe jeder Oberflächenladung der stationären Phase ein entsprechendes Gegenion aus dem Eluenten, was die Elektroneutralität der Austauschergruppe nach außen hin gewährleistet. Wird nun ein Analyt auf die Säule gegeben, so kann es den Platz des Gegenions einnehmen; ein Ionenaustausch findet statt. Dadurch erfährt das Analyt Retention, da es vorübergehend durch elektrostatische Kräfte an der geladenen Austauschergruppe auf der stationären Phase festgehalten wird. Zwischen der stationären Phase und der mobilen Phase bildet sich ein dynamischer Gleichgewichtszustand bezüglich der sich dort aufhaltenden Analytionen aus. Dabei spielt die Affinität der Ionen in Lösung zu den Austauschergruppen und die





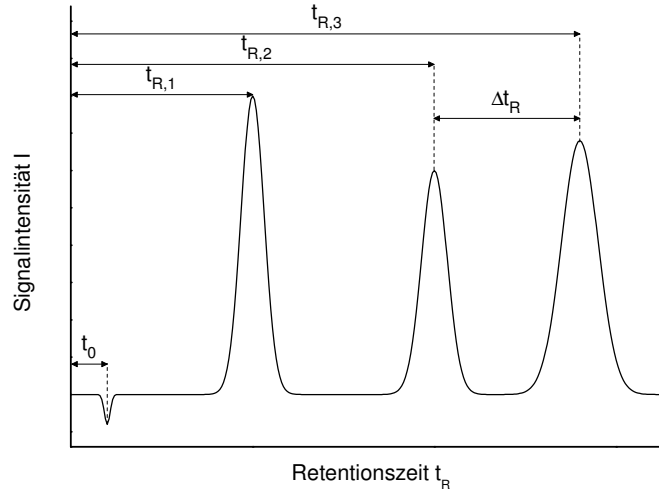
**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der Ionenaustauschprozesse in der IC für Anionen- (links) und Kationenaustausch (rechts).<sup>[122]</sup>

Solvatation der Analytionen in der mobilen Phase eine entscheidende Rolle für die Lage des Austausch-Gleichgewichts. Bei einem angelegten Fluss ergibt sich durch geeignete Wahl der stationären Austauschergruppen und der Eluentzusammensetzung eine räumliche Trennung der Analyten.

Grundsätzlich muss in der Ionenaustauschchromatographie zwischen Anionen- und Kationenaustausch unterschieden werden. In der Anionenaustauschchromatographie befinden sich kationische Austauschergruppen auf der stationären Phase und nur anionische Analyten können retardiert werden, während in der Kationenaustauschchromatographie der umgekehrte Fall vorliegt. Die stationäre Phase trägt anionische Austauschergruppen auf ihrer Oberfläche und Kationen werden retardiert. In beiden Fällen eluieren Analytionen, die die gleichnamige Ladung tragen, wie die Austauschergruppen auf der Oberfläche der stationären Phase, mit dem Totvolumen.<sup>[119,123,124]</sup>

#### 4.2.1 Chromatographische Kenngrößen

Wird während einer säulenchromatographischen Trennung die Signalintensität  $I$  des Detektors gegen die (Brutto)-Retentionszeit  $t_R$  aufgetragen, so wird grundsätzlich die in Abbildung 3 gezeigte Form erhalten. Diese Auftragung wird Chromatogramm genannt. Die Brutto-Retentionszeit  $t_{R,i}$  einer Substanz  $i$  gibt die Zeit an, die die Substanz von der Injektion der Probe auf die Säule bis zum Detek-



**Abbildung 3:** Exemplarische Darstellung eines Chromatogramms mit einigen Kenngrößen.

tor benötigt. Diese setzt sich aus der Netto-Retentionszeit  $t_{S,i}$  und der Totzeit  $t_0$  zusammen, wie in Gleichung (2) zu sehen ist:

$$t_{R,i} = t_{S,i} + t_0 \quad (2)$$

Dabei ist die Netto-Retentionszeit  $t_{S,i}$  die Zeit, die der Analyt insgesamt in der stationären Phase verweilt, und die Totzeit  $t_0$  die Zeit, die ein Analyt, der keine Wechselwirkungen mit der stationären Phase aufweist, braucht, um das chromatographische System komplett zu durchlaufen.

Ein wichtiger Parameter, um die Retention eines bestimmten Analyten bei verschiedenen experimentellen Bedingungen vergleichen zu können, ist der Retentionsfaktor  $k'_i$ . Dieser lässt sich aus dem Verhältnis der Netto-Retentionszeit  $t_{S,i}$  und der Totzeit  $t_0$  oder aus dem Verteilungskoeffizienten  $K_C$  (Gleichung (1)) und dem Verhältnis der Volumina von stationärer Phase  $V_S$  und mobiler Phase  $V_M$  nach Gleichung (3) berechnen.

$$k'_i = \frac{t_{S,i}}{t_0} = K_C \cdot \frac{V_S}{V_M} \quad (3)$$

Somit gibt der Retentionsfaktor  $k'_i$  für einen Analyten  $i$  das Verhältnis der Aufenthaltsdauern in der stationären und in der mobilen Phase an. Hierbei werden für diesen dimensionslosen Faktor Werte zwischen 1 und 5 angestrebt. Bei Werten nahe 1 ist die Unterscheidung des Analytpeaks von der Totzeit zum Teil problematisch, während bei  $k > 5$  die Analysenzeiten sehr lang werden.<sup>[119]</sup>

Um quantifizieren zu können, wie gut die Trennung von zwei Analyten in einer chromatographischen Messung erfolgt, wird der Trennfaktor  $\alpha$  verwendet. Er entspricht dem Verhältnis der Retentionsfaktoren der beiden Analyten und ist in Gleichung (4) dargestellt:

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{t_{S,2}}{t_{S,1}} \quad (4)$$

Ebenso lässt sich der Trennfaktor  $\alpha$  aus den Netto-Retentionszeiten  $t_{S,i}$  berechnen, da diese nach Gleichung (3) über die Totzeit  $t_0$  mit dem Retentionsfaktor direkt zusammenhängen. Per Definition ist der Trennfaktor  $\alpha$  größer oder gleich 1, was bedeutet, dass Analyt 2 nach Analyt 1 eluiert. Für den Fall, dass  $\alpha$  einen Wert von 1 aufweist, koeluieren die betrachteten Analyten und es findet keine chromatographische Trennung statt.<sup>[119]</sup>

Ein wichtiges, grundlegendes Konzept um die Quantifizierung der Trennleistung eines chromatographischen Systems zu ermöglichen, wurde von MARTIN und SYNGE entwickelt.<sup>[120]</sup> In Anlehnung an die fraktionierte Destillation, bei der auf verschiedenen Böden Trennprozesse stattfinden, nannten sie ihre Theorie das „Konzept der theoretischen Böden“. Hierbei wird eine chromatographische Säule als viele, aufeinanderfolgende, diskrete Lagen betrachtet. In jeder dieser Lagen/Böden erfolgt eine Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase. Der Gesamttransport der Analyten durch die Säule ist als schrittweises Voranschreiten der mobilen Phase von einem Boden zum nächsten zu verstehen, während sich die Analyten in der mobilen Phase auf jedem Boden im Gleichgewicht zwischen stationärer und mobiler Phase befinden.<sup>[119]</sup>

Auch wenn diese Theorie bei weitem nicht in der Lage ist, alle wichtigen, chromatographischen Effekte, wie zum Beispiel Peakverbreiterung zu erklären, sind die Anzahl der theoretischen Böden  $N$  und die theoretische Bodenhöhe  $H$  entscheidende

Parameter der Trennleistung einer Säule. Über die Länge der chromatographischen Säule  $l$  sind diese beiden Größen nach Gleichung (5) verknüpft:

$$H = \frac{l}{N} \quad (5)$$

Um diese Kenngrößen direkt aus einer chromatographischen Messung zu erhalten, kann für einen bestimmten, gaussförmigen Peak, der durch den Analyten  $i$  hervorgerufen wird, die Anzahl der theoretischen Böden  $N$  direkt aus der Breite des Peaks auf halber Höhe  $FWHM$  und der Brutto-Retentionszeit  $t_{R,i}$  berechnet werden (Gleichung (6)).

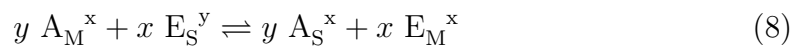
$$N = 5,54 \cdot \left( \frac{t_{R,i}}{FWHM} \right)^2 \quad (6)$$

Diese Gleichung ist strenggenommen nur für symmetrische Peaks mit einem Tailing-Faktor von 1 gültig. Für Peaks, die sich nur mithilfe einer exponentiell modifizierten GAUSS-Verteilung (Abs. 4.4.2) und nicht mit einer reinen GAUSS-Funktion (Abs. 4.4.1) beschreiben lassen, müssen zur Bestimmung der Bodenzahl  $N$  noch die Signalbreite bei 10% der Peakhöhe  $\omega_{0,1}$  und der Tailingsfaktor  $T$  (siehe Abschnitt 4.4) verwendet werden, wie in Gleichung (7) zu sehen ist.<sup>[111]</sup>

$$N = 41,7 \cdot \frac{\left( \frac{t_R}{\omega_{0,1}} \right)^2}{T + 1,25} \quad (7)$$

### 4.2.2 Modell der effektiven Ladung

In Abschnitt 4.2 sind die Grundlagen der Ionenaustauschchromatographie erläutert worden. Dabei ist besonders wichtig herauszustellen, dass das dort erwähnte, dynamische Gleichgewicht zwischen Elutionen und Analytionen an den Austauschplätzen der stationären Phase, eine stöchiometrisch ablaufende Reaktion ist. Diese ist in Gleichung (8) für die Gleichgewichtseinstellung von Analytionen  $A^x$  und Elutionen  $E^y$  zwischen mobiler (Subskript M) und stationärer Phase (Subskript S) dargestellt.<sup>[125]</sup>



Als Vorgriff auf Abschnitt 4.7.1 lässt sich hier das Massenwirkungsgesetz mit der Gleichgewichtskonstante  $K_{A,E}$  für die Gleichgewichtsreaktion formulieren (Gleichung (9)). Dabei sind die Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Ionen gleich 1 gesetzt und anstelle der Aktivitäten lassen sich die Konzentrationen verwenden.<sup>[126]</sup>

$$K_{A,E} = \frac{[A_S^x]^y \cdot [E_M^y]^x}{[A_M^x]^y \cdot [E_S^y]^x} \quad (9)$$

Diese Konzentrationen lassen sich teilweise durch den Verteilungskoeffizienten (Gleichung (1)) und den Retentionsfaktor  $k'_i$  (Gleichung (3)) ersetzen, was zu Gleichung (10) führt.

$$K_{A,E} = \left( k'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right)^y \cdot \left( \frac{[E_M^y]}{[E_S^y]} \right)^x \quad (10)$$

Wird angenommen, dass die Anzahl der Austauscherfunktionen und die Konzentration der Eluenten sehr viel größer ist als die der Analytione, so kann davon ausgegangen werden, dass alle Austauscherplätze mit Eluenten besetzt sind. Die Konzentration der Eluenten in der stationären Phase  $[E_S^y]$  entspricht dann der Austauscherkapazität  $Q$  dividiert durch die Ladung des Eluenten  $y$  (Gleichung (11)).

$$[E_S^y] = \frac{Q}{y} \quad (11)$$

Für den Betrag der Ladung des Eluenten von 1 entspricht dessen Konzentration der Austauscherkapazität. Durch Einsetzen von Gleichung (11) in Gleichung (10) ergibt sich folgender Ausdruck für  $K_{A,E}$ :

$$K_{A,E} = \left( k'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right)^y \cdot \left( [E_M^y] \cdot \frac{y}{Q} \right)^x \quad (12)$$

Durch Auflösen nach dem Retentionsfaktor  $k'_A$  ergibt sich Gleichung (13), die einen Zusammenhang zwischen der Retention eines Analyten, der Eluentkonzentration und der Austauscherkapazität aufzeigt.

$$k'_A = \frac{V_S}{V_M} \cdot (K_{A,E})^{\frac{1}{y}} \cdot \left( \frac{Q}{y} \right)^{\frac{x}{y}} \cdot [E_M^y]^{-\frac{x}{y}} \quad (13)$$

Aus der logarithmierten Form dieser Gleichung lassen sich verschiedene Einflüsse auf die Retention eines Analyten aufzeigen (Gleichung (14)).

$$\log k'_A = \underbrace{\log \left( \frac{V_S}{V_M} \right) + \frac{1}{y} \cdot \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \cdot \log \left( \frac{Q}{a} \right)}_{C_1} - \frac{x}{y} \cdot \log [E_M^y] \quad (14)$$

Es ist zu sehen, dass die Retention des Analyten mit Erhöhung der Eluentkonzentration  $[E_M^y]$  und der Zunahme des Betrags der Ladung des Eluentions sinkt, während die Retention mit zunehmendem Betrag der Ladung des Analyten steigt. Ebenso steigt sie bei Erhöhung der Austauscherkapazität  $Q$ , des Phasenvolumenverhältnisses  $\frac{V_S}{V_M}$  und der Gleichgewichtskonstante  $K_{A,E}$ .

Werden die experimentellen Bedingungen (pH-Wert, Trenntemperatur, Trennsäule) - außer der Eluentkonzentration - nicht variiert, können die ersten Summanden in Gleichung (14) zur Konstante  $C_1$  zusammengefasst werden. Damit ergibt sich Gleichung (15):<sup>[127]</sup>

$$\log k'_A = C_1 - \frac{x}{y} \cdot \log [E_M^y] \quad (15)$$

Diese Gleichung erlaubt eine Bestimmung der effektiven Ladung eines Analyten, indem für verschiedene Eluentkonzentrationen der Retentionsfaktor  $k'_A$  bestimmt wird. Aus der Auftragung des Logarithmus des Retentionsfaktors  $\log(k'_A)$  gegen den Logarithmus der Eluentkonzentration  $\log([E_M^y])$  wird eine Gerade erhalten. Die Steigung der Geraden entspricht dem Verhältnis der Ladungen des Analyten und des entsprechenden Eluentions. Somit kann bei bekannter Ladung des Eluentions die Ladung des Analyten erhalten werden. Gleichung (15) gilt in der dargestellten Form nur für die Anionenaustauschchromatographie. Für die Kationenaustauschchromatographie lassen sich analoge Zusammenhänge herstellen, worauf aber hier verzichtet wird, da die Bestimmung der effektiven Ladung in dieser Arbeit nur für Anionen angewendet wird.

Ein Spezialfall, der auch in dieser Arbeit behandelt wird, soll dabei noch betrachtet werden. Es kann vorkommen, dass ein Analyt während der chromatographischen Trennung einer sehr schnellen und reversiblen Reaktion unterliegt. Dies ist bei Protonierungsreaktionen häufig der Fall. Diese Reaktionen sind sehr viel schneller

als die chromatographische Zeitskala. Somit verbergen sich gegebenenfalls hinter einem Signal im Chromatogramm mehrere Spezies, die sich sehr schnell ineinander umwandeln. Wird für solch ein Analyt-Signal die effektive Ladung bestimmt, so wird nur die kombinierte, effektive Ladung aller Spezies erhalten, die für das Signal verantwortlich sind. Da diese Ladung sich entsprechend der Speziesanteile aus den Ladungen der einzelnen Spezies ergibt, sind zum Teil aus der kombinierten, effektiven Ladung Rückschlüsse auf die Speziesverteilung möglich.

### 4.2.3 van't Hoff-Gleichung

Die VAN'T HOFF-Gleichung stellt im Allgemeinen auf thermodynamischer den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion und der Temperatur Ebene dar. Da der Ionenaustausch an der stationären Phase, wie in Abs. 4.2.2 und Gleichung (8) beschrieben, eine stöchiometrisch zu beschreibende, chemische Reaktion darstellt, kann die VAN'T HOFF-Gleichung auch für den chromatographischen Fall aufgestellt werden (Gleichung (16)):<sup>[128]</sup>

$$\frac{d \ln(k')}{d \ln(T^{-1})} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (16)$$

Hier ist  $k'$  der Retentionsfaktor des betrachteten Analyten,  $T$  die Trenntemperatur,  $\Delta H$  die Adsorptionenthalpie des Analyten an der stationären Phase und  $R$  die allgemeine Gaskonstante. Gleichung (16) ermöglicht zum einen die Beschreibung der Änderung des Retentionsverhaltens eines Analyten bei verschiedenen Trenntemperaturen und sonst gleich bleibenden Bedingungen, und zum anderen die Bestimmung der Adsorptionenthalpie eines Analyten durch Temperaturvariation. Wird aus den erhaltenen Daten der natürliche Logarithmus des Retentionsfaktors  $k'$  gegen den Kehrwert der Temperatur  $T$  aufgetragen, so wird eine Gerade erhalten, deren Steigung  $-\frac{\Delta H}{R}$  entspricht. Aus diesem Term kann dann die Adsorptionenthalpie durch Multiplikation mit  $-R$  errechnet werden.

### 4.3 Peakverbreiternde Effekte - van Deemter-Theorie

Werden die Analyten während ihrer Wanderung durch die chromatographische Säule betrachtet, so ist ein ständiger Wechsel der Analyten zwischen mobiler und

stationärer Phase zu beobachten. Dabei ist die Aufenthaltsdauer der Analyten in den beiden Phasen jeweils davon abhängig, ob genügend Energie für den Phasenübergang zur Verfügung steht. Dieser Einfluss, der statistischer Natur ist, sorgt dafür, dass sich Analyten einer Spezies, die identische chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, unterschiedlich lange in den beiden Phasen aufhalten. Daraus resultiert eine statistische Verteilung der Wanderungsgeschwindigkeiten und somit auch der Retentionszeiten um einen Mittelwert für die jeweilige Spezies. Diese Verteilung lässt sich näherungsweise mit einer GAUSS'schen Verteilungsfunktion (Abs. 4.4.1) beschreiben.<sup>[119]</sup>

Mit der Zeit, die ein Analyt auf der Säule verbringt, nimmt auch die Breite des chromatographischen Peaks zu. Somit erscheinen Peaks bei größeren Retentionszeiten stärker verbreitert als solche bei kleineren Zeiten. Die Bandenverbreiterung ist hierbei proportional zur Aufenthaltsdauer eines Analyten auf der chromatographischen Säule.

VAN DEEMTER, ZUIDERWEG und KLINKERBERG haben eine theoretische Beschreibung entwickelt, die die peakverbreiternden Prozesse in der Chromatographie quantitativ beschreibt.<sup>[129]</sup> Diese stellt einen Zusammenhang zwischen der theoretischen Bodenhöhe  $H$  und der Lineargeschwindigkeit  $u$  her und ist in Gleichung (17) zu sehen:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (17)$$

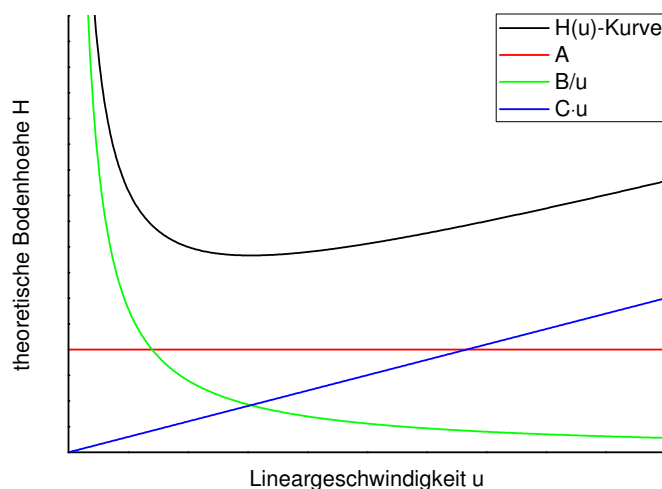
Hier stellt der  $A$ -Term den Einfluss der Eddy-Diffusion, der  $B$ -Term die Longitudinaldiffusion und der  $C$ -Term den Massentransport dar. Die Lineargeschwindigkeit  $u$  ergibt sich aus dem Quotienten der Säulenlänge  $l$  und der Totzeit  $t_0$ , wie Gleichung (18) zeigt:

$$u = \frac{l}{t_0} \quad (18)$$

Im Folgenden soll auf diese Terme und ihren Einfluss auf die theoretische Bodenhöhe eingegangen werden.

Die aus Gleichung (17) erhaltene Auftragung und die einzelnen Summanden sind in Abbildung 4 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass der Verlauf der theoretischen Bodenhöhe  $H$  in Abhängigkeit von der Lineargeschwindigkeit  $u$  einen Minimalwert durchläuft, welcher die Lineargeschwindigkeit mit der höchsten Trenneffizienz dar-





**Abbildung 4:** Graphische Darstellung der VAN DEEMTER-Gleichung.

stellt. Zumeist werden allerdings in der Praxis chromatographische Messsysteme bei Flussraten betrieben, die höher sind als das eigentliche Optimum. Dies liegt daran, dass für die meisten Routinemessungen eine geringe Effizienz ausreichend ist und mehr Wert auf eine schnelle Messung und somit einen höheren Probandendurchsatz gelegt werden kann.

Der A-Term der VAN DEEMTER-Gleichung wird im englischsprachigen Raum als Eddy-Diffusion bezeichnet, während im Deutschen der Mehrwege-Effekt gebräuchlich ist. Dieser beruht darauf, dass Analyten einer Spezies auf verschiedenen Wegen durch das Säulenmaterial gelangen können. Diese Wege unterscheiden sich in ihrer Länge, was zu unterschiedlichen Retentionszeiten führt. Da die unterschiedlichen Wege unabhängig von der Flussrate sind, ist auch die resultierende Bandenverbreiterung davon unabhängig. Bei gepackten Säulen spielt die Partikelgröße und die Güte der Packung eine Rolle, während bei monolithischen Säulen die Größenverteilung der Makro- und Mesoporen wichtig ist.<sup>[130]</sup>

Der B-Term der  $H(u)$ -Kurve beschreibt die Longitudinaldiffusion. Sie lässt sich auf die zufällige Bewegung der Analyten in der mobilen Phase zurückführen. Hierbei ist nur der Anteil der Bewegung entscheidend, der entgegengesetzt oder in Richtung des Flusses der mobilen Phase verläuft. Anschaulich führt die Longitudinaldiffu-

sion dazu, dass bestimmte Analyten den eigentlichen chromatographischen Peak voraus- oder hinterhereilen. Da die durch Diffusion zurückgelegte Strecke proportional zur Aufenthaltsdauer auf der Säule ist und die Aufenthaltsdauer sich umgekehrt proportional zur Flussrate verhält, ist die Bandenverbreiterung proportional zum Kehrwert der Flussrate, was in dem Term  $\frac{B}{u}$  wiedergegeben wird. Der Beitrag des B-Term zur Signalverbreiterung ist allerdings in der Flüssigchromatographie aufgrund der sehr kleinen Diffusionskoeffizienten vernachlässigbar.

Der C-Term der  $H(u)$ -Kurve beschreibt den Einfluss des Massentransfers auf die Trennleistung einer Säule. Zur Erklärung dieses Terms muss das klassische, chromatographische Bild der vielen aufeinanderfolgenden Gleichgewichtseinstellungen zwischen mobiler und stationärer Phase verlassen werden. Der Fluss des Eluenten ist dafür verantwortlich, dass den einzelnen Analyten nicht ausreichend Zeit zur Verfügung steht, um die Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase zu gewährleisten. Die Analyten, die sich an der Front der Analytzone befinden, treffen auf einen Bereich der stationären Phase, in der sich kein Analyt befindet. Die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts zwischen mobiler und stationärer Phase ist hier langsamer als der Weitertransport einiger Analyten. Diese eilen den anderen Analyten also voraus. Der inverse Effekt ist am Ende der Analytzone zu beobachten. Dort kann die Gleichgewichtseinstellung, wenn nur noch analytfreie, mobile Phase an den Analyten, die sich in der stationären Phase befinden, vorbeiströmt, nicht sofort erfolgen. Dies führt dazu, dass einige Analyten länger in der stationären Phase verweilen. Beide Effekte führen zu einer Bandenverbreiterung, die proportional zur Flussrate ist, da mit zunehmender Flussrate den Analyten immer weniger Zeit zur Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase bleibt.<sup>[119]</sup>

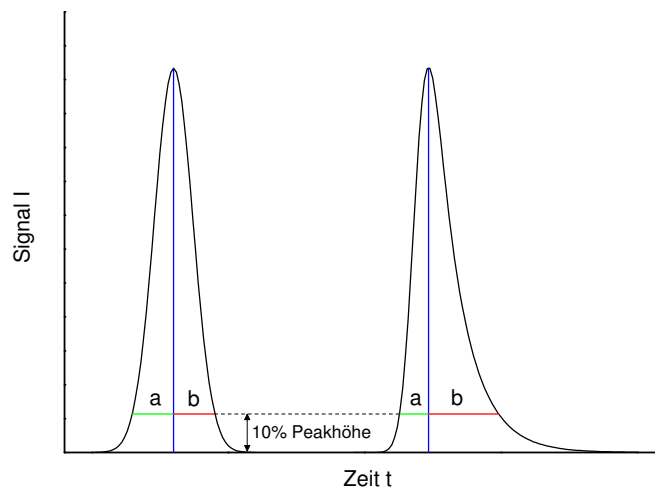
#### 4.4 Mathematische Beschreibung von chromatographischen Signalen

Ein wichtiges Charakteristikum für die Beschreibung von Peaks in Chromatogrammen ist deren Symmetrie. Häufig wird dabei der Tailingfaktor  $T$  verwendet. Dieser ist nach Gleichung (19) als Verhältnis des Abstands  $b$  des Peakendes auf 10% der

Peakhöhe zum Peakmaximum und des Abstandes  $a$  des Peakanfangs auf 10% der Peakhöhe zum Peakmaximum definiert.

$$T = \frac{b}{a} \quad (19)$$

Die Abstände  $a$  und  $b$  sind in Abbildung 5 für einen gaussförmigen Peak und einen Peak mit sogenanntem „Tailing“ dargestellt.



**Abbildung 5:** Darstellung verschiedener Peakformen und Bestimmung des Tailingsfaktors.

Für den gaussförmigen Peak ergibt sich ein Tailingsfaktor  $T$  von 1, während bei einem Peak mit Tailing ein Wert größer 1 erhalten wird. Seltener tritt ein Fronting auf, was zu einem Wert von  $T$  kleiner 1 führt.

Im Folgenden soll zunächst auf die Beschreibung von GAUSS-Peaks eingegangen werden und dann auf die in dieser Arbeit verwendete Beschreibung von nicht symmetrischen Peaks.

#### 4.4.1 Gauss'sche Verteilungsfunktion

Die mathematische Beschreibung von Verteilungsfunktionen, die spiegelsymmetrisch zu ihrem Maximum sind, erfolgt zumeist mithilfe der sogenannten GAUSS-

Funktion  $g(t)$ . Mithilfe dieser symmetrischen Verteilungsfunktionen lassen sich auch chromatographische Peaks mit einem Tailingfaktor von 1 beschreiben. In Gleichung (20) ist die GAUSS-Funktion in Abhängigkeit von der Messzeit  $t$  angegeben:<sup>[131]</sup>

$$g(t) = \frac{A}{\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} \cdot \frac{(t - t_c)^2}{\sigma^2} \right\} \quad (20)$$

Hier ist  $A$  die Fläche unter der GAUSS-Funktion,  $\sigma$  die Standardabweichung der Verteilungsfunktion und  $t_c$  die Lage des Peakmaximums. Die Standardabweichung  $\sigma$  steht nach Gleichung (21) in direktem Zusammenhang mit der Halbwertsbreite eines chromatographischen Peaks auf der halben Höhe des Peakmaximums  $FWHM$ , welche eine anschauliche und häufig verwendete Größe in der Chromatographie ist.

$$FWHM = 2 \cdot \sqrt{2 \cdot \ln(2)} \cdot \sigma \approx 2,3548 \cdot \sigma \quad (21)$$

Die GAUSS-Funktion ist spiegelsymmetrisch zum Maximum der Verteilungsfunktion bei  $t_c$ , lässt sich mithilfe der Gesamtfläche  $A$  gut normieren und erlaubt die Bestimmung der Peakfläche bei quantitativen Bestimmungen. Allerdings ist es mit dieser Funktion nicht möglich, Peaks zu beschreiben, die einen Tailingfaktor ungleich 1 haben. Für diese Fälle müssen andere mathematische Beschreibungen verwendet werden.

##### 4.4.2 Exponentiell modifizierte Gauss-Funktion - EMG

Wird ein Peak mit Tailing betrachtet (Abb. 5), so entsteht der Eindruck, dass zusätzlich zur GAUSS-Funktion eine exponentiell abklingende Funktion für die Beschreibung des Peaks notwendig ist. Dies hat den Hintergrund, dass chromatographische Peaks durch Totvolumina im Messsystem exponentiell modifiziert werden.<sup>[132–134]</sup> Auch wenn die exponentiell modifizierte GAUSS-Funktion im chromatographischen Zusammenhang als Gesamtfunktion nicht explizit hergeleitet werden kann, ist sie deskriptiv schlüssig und wird bei unsymmetrischen, chromatographischen Peak häufig zur mathematischen Beschreibung verwendet.<sup>[109–116,135]</sup> Zur exponentiellen, mathematischen Anpassung der GAUSS-Funktion  $g(t)$  wird

diese mit einer Exponentialfunktion  $e(t)$  gefaltet, um die neue Verteilungsfunktion  $h(t)$  zu erhalten, wie in Gleichung (22) zu sehen ist:

$$h(t) = g(t) \otimes e(t) = \left( \frac{A}{\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} \cdot \frac{(t - t_c)^2}{\sigma^2} \right\} \right) \otimes \left( e^{-\frac{t}{\tau}} / \tau \right) \quad (22)$$

Hier ist  $\tau$  die exponentielle Abklingzeit der Exponentialfunktion. Ohne auf die genaue Herleitung einzugehen, wird dann in Gleichung (23) die EMG-Funktion erhalten:<sup>[116,135]</sup>

$$h(t) = A \cdot e^q \cdot \frac{I}{\tau} \quad (23)$$

Mit:

$$q = \frac{\sigma^2}{2 \cdot \tau^2} - \frac{t - t_c}{\tau} \quad (24)$$

$$I = \frac{1}{2 \cdot \pi} \int_{-\infty}^z \exp \left\{ -\frac{x^2}{2} \right\} dx \quad (25)$$

$$z = \frac{t - t_c}{\sigma} - \frac{\sigma}{\tau} \quad (26)$$

Zusätzlich zu den Variablen der GAUSS-Funktion - die Fläche  $A$ , die Standardabweichung  $\sigma$  und die Retentionszeit  $t_c$  - wird nur die Abklingzeit  $\tau$  benötigt. Mithilfe dieser insgesamt vier Variablen lassen sich unsymmetrische Peaks relativ einfach mathematisch beschreiben.<sup>[116]</sup> Neben dem etwas größeren Rechenaufwand bei der Anpassung, muss ein Nachteil der EMG gegenüber der GAUSS-Funktion noch erwähnt werden. Das Maximum der Funktion liegt nun nicht mehr bei  $t_c$ , sondern in Abhängigkeit von der Abklingzeit  $\tau$  dazu verschoben. Dies macht den Vergleich von Retentionszeiten für Peaks, die mit der EMG ausgewertet wurden, schwieriger, da die Retentionszeit, die dem Peakmaximum entspricht, gesondert ermittelt werden muss.

## 4.5 ICP-AES

Das induktiv gekoppelte Plasma mit Atomemissions-Spektroskopie als Detektionsmethode (engl.: inductivly coupled plasma atom emission spectroscopy - ICP-AES) ist eine der moderneren Analysenmethoden der Atomemissionsspektroskopie. Im

englischen Sprachraum ist die Bezeichnung ICP-OES noch geläufiger, wobei das O für *optical* also optische Emission steht, was, wie im Weiteren auch erläutert wird, fachlich richtiger ist.

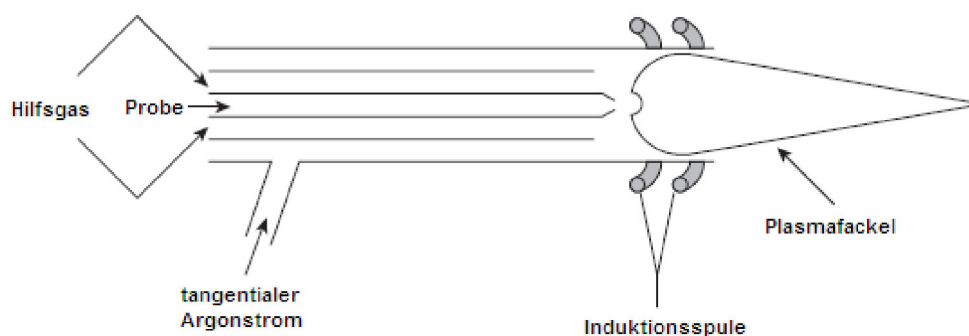
Um eine Analyse mithilfe der Atomemissionspektroskopie durchführen zu können, muss die Probe als Ganzes verdampft, atomisiert und elektronisch angeregt werden. Danach kann die, beim Übergang aus einem angeregten Zustand in einen energetisch niedriger liegenden Zustand, spontan emittierte Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung detektiert werden. Deswegen ist hier die Wahl der Atomisierungs- und Anregungsquelle von entscheidender Bedeutung, da diese die messbaren Elemente bestimmt. Mit einer Propangasflamme, die eine Temperatur von ca. 2000 °C erreicht, lassen sich zwar die meisten Alkali- und Erdalkalielemente anregen, allerdings reicht die Energie für Elemente mit höheren Anregungsenergien bei weitem nicht aus. Für diese wird in vielen Fällen ein induktiv gekoppeltes Plasma verwendet, dessen Temperatur bis zu 10000 °C beträgt. Die Energie, bzw. die Wellenlänge der emittierten Strahlung ist dabei charakteristisch für das jeweilige Element und die Intensität, abgesehen von Grenzbereichen, proportional zur Element-Konzentration. Allgemein wird in der Atomemissionspektroskopie eine Anregungseinheit, in der die Analyten dann selbst zur Strahlungsquelle werden, ein Monochromator, ein Detektor und eine Auswertungseinheit im experimentellen Aufbau benötigt.<sup>[118,119,136]</sup>

Wie schon erwähnt, ist das ICP eine der wichtigsten Anregungsquellen in der Multielement-Analyse, da es eine sehr hohe Anregungstemperatur erreichen kann und somit fast alle Elemente anregen kann. Dies liegt begründet in den speziellen Eigenschaften eines Edelgasplasmas. Ein Plasma ist allgemein definiert als ein elektrisch leitendes Gas, welches Kationen und Elektronen in signifikanten Konzentrationen enthält. Im Fall eines Argonplasmas, welches sehr häufig verwendet wird, sind die Kationen Argonkationen. Diese bestimmen zusammen mit den Elektronen die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Plasmas.

Wenn das Plasma mithilfe einer Funkenionisation gezündet ist, können die Argonionen aus einer externen Quelle so viel Energie aufnehmen, dass ein quasi-stationärer Zustand mit einer konstanten Temperatur erreicht wird. Dabei ist das Plasma durch weitere Ionisation von Argonatomen stabilisiert. Im Falle eines ICPs, wie in dieser Arbeit, ist die externe Energiequelle eine wassergekühlte Induktions-

spule, die von einem Hochfrequenzgenerator versorgt wird.

Die schematische Darstellung einer induktiv gekoppelte Plasmaquelle ist in Abbildung 6 zu sehen. Es sind drei Argongasströme notwendig, um sowohl das Plasma



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung einer Plasmafackel; adaptiert nach<sup>[118]</sup>.

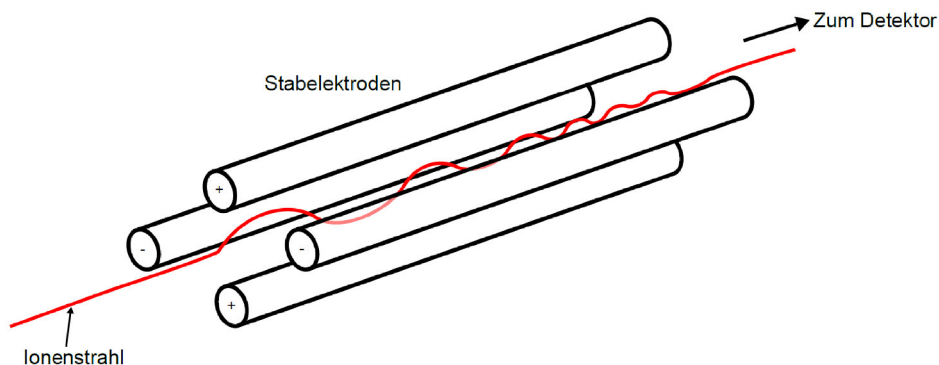
aufrechtzuerhalten, als auch den Probeneintrag zu gewährleisten. Diese Ströme verlaufen in drei konzentrischen Quarzglasröhren. Das eigentlich Plasmagas fließt durch die äußere Quarzröhre und dient auch zur Kühlung der Glaswände. Das Hilfsgas strömt durch die mittlere Röhre und ist für die Formung der Plasmafackel zuständig. Der Probeneintrag erfolgt über das innere Rohr. Verwirbelungen des Gases im Induktionsfeld, die durch die unterschiedlichen Gasströme und den tangential angelegten Plasmagasstrom hervorgerufen werden, sorgen zusammen mit der angelegten Wechselspannung dafür, dass ein fluktuierendes, magnetisches Feld erzeugt wird, welches eine Bewegung der Argonionen und der Elektronen auf einer Kreisbahn innerhalb der Spule induziert.<sup>[118]</sup> Der Widerstand gegen diese induzierte Bewegung der geladenen Teilchen führt zu einer OHM'schen Aufheizung und ermöglicht sehr hohe Anregungstemperaturen. Diese hohen Temperaturen sind aber nur ein Teil der Anregung, die ein ICP ermöglicht, auch wenn für den Fall der Atomemissionsspektroskopie dieser Teil entscheidend ist. Ein anderer Teil ist das Wirken der Argonionen als Ionisationspuffer. Deswegen lassen sich nahezu alle Elemente - außer solche, die eine höhere Ionisierungsenergie haben als Argon (Fluor, Helium und Neon) - im Plasma ionisieren und dabei anregen. Außerdem sind Mehrfachionisationen nahezu ausgeschlossen; zumindest für Elemente deren zweite Ionisierungsenergie größer ist als die erste Ionisierungsenergie von Argon. Ein Nachteil eines ICPs ist allerdings der hohe Argonverbrauch von mehr als 15 L/min. Neben

der Verwendung als Atomisierungs- und Anregungseinheit in der AES, werden ICPs auch in der Massenspektrometrie zur Ionisierung eingesetzt, was im nächsten Kapitel 4.6 erläutert werden soll.<sup>[119,130,137]</sup>

## 4.6 ICP-MS

Wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, werden in einem ICP die Probenbestandteile fast vollständig ionisiert. Dies macht ein ICP zu einer nahezu idealen Ionisierungseinheit für die Element-Massenspektrometrie. Eine der Hauptherausforderungen besteht allerdings in der Konstruktion eines Interfaces, das die Ionen aus einem Plasma bei Normaldruck in einen Hochvakuumbereich eines Massenspektrometers überführt. Dies geschieht zumeist über ein zweistufiges Interface, bei dem der Druck über einen Zwischenschritt auf Hochvakuumbedingungen abgesenkt wird. Die Detektion erfolgt je nach Anforderungen der Messungen über ein Sektorfeld, eine Flugzeit-Detektion oder einen Quadrupol. Dabei wird ein Quadrupol am häufigsten verwendet, weil dessen Auflösung für die meisten Anwendungen ausreicht und er relativ günstig ist. Da dieser Massenfilter in der vorliegenden Arbeit verwendet worden ist, wird nur auf diesen hier eingegangen.

Ein Quadrupol besteht aus vier Stabelektroden, die konzentrisch und parallel zueinander angeordnet sind (Abbildung 7). An gegenüberliegende Elektroden wird



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung eines Quadrupols.<sup>[59]</sup>

jeweils eine Gleichspannung mit gleichem Vorzeichen angelegt. Die beiden Elektrodenpaare hingegen unterscheiden sich im Vorzeichen. Zusätzlich zur Gleichspannung wird noch eine modulierbare Wechselspannung angelegt, deren Phase sich



zwischen dem Stäbepaaren um  $180^\circ$  unterscheidet. Daraus resultiert ein Feld zwischen den Stabelektroden, was Ionen, die eigentlich eine Flugbahn parallel zu den Stäben aufweisen, auf eine spiralförmige Flugbahn zwingt. Allerdings gibt es für jede angelegte Frequenz nur ein Masse-zu-Ladungs-Verhältnis, welches eine stabile Flugbahn aufweist und nicht an den Elektroden nach Auftreffen entladen wird. Die Bestimmung der einzelnen Massen muss somit sequentiell erfolgen, wobei ein Scan über den gesamten Bereich des Periodensystems der Elemente in weniger als 1 ms erfolgen kann. Es kann also von einer quasisimultanen Bestimmung gesprochen werden.

Im Vergleich zur AES-Detektion werden für nahezu alle Elemente kleinere Nachweisgrenzen erhalten. Allerdings treten isobare Interferenzen beim ICP-MS deutlich häufiger auf, als spektrale Interferenzen beim ICP-AES. Die Wartungsarbeiten an einem ICP-MS sind ebenfalls zahlreicher als an einem ICP-AES und auch die Anschaffungskosten bedeutend höher.<sup>[119]</sup>

## 4.7 Berechnung von Speziesverteilungen

In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen für die Berechnungen von Elementspeziesverteilungen erläutert werden. Ausgehend vom Massenwirkungsgesetz soll besonders auf die Komplexbildungskonstanten eingegangen werden.

### 4.7.1 Massenwirkungsgesetz

Werden Substanzen vermischt, die miteinander eine reversible, chemische Reaktion eingehen können, so stellt sich in einem geschlossenen System nach einer gewissen Zeit ein Zustand ein, in dem sich die Konzentrationen der einzelnen Substanzen nicht mehr ändern. Dies ist jedoch kein statischer Zustand, sondern ein dynamischer, in welchem die Hinreaktion genauso schnell abläuft, wie die Rückreaktion. Für eine allgemeine Reaktion



lässt sich das Massenwirkungsgesetz folgendermaßen formulieren:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (28)$$

Es besagt, dass das Verhältnis des Produktes der Konzentrationen der Produkte zu dem Produkt der Konzentrationen der Edukte, jeweils potenziert mit den zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten, für eine gegebene Temperatur im Gleichgewichtszustand eine Konstante  $K$  ist. Dabei ist der Zahlenwert von  $K$  unabhängig von den Konzentrationen der einzelnen Stoffe oder der Anwesenheit eines Katalysators. Nach Gleichung (28) lässt sich erkennen, dass bei einem kleinen Wert von  $K$  im thermodynamischen Gleichgewicht vermehrt Edukte vorliegen, während bei einem großen Wert von  $K$  die Produkte thermodynamisch bevorzugt werden.

Ist das thermodynamische Gleichgewicht erreicht, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten  $v$  der Hin- und der Rückreaktion gleich.

$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow} \quad (29)$$

Somit kann daraus, als Vorgriff auf Kapitel 4.8, Gleichung (30) gebildet werden.

$$k_{\rightarrow} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_{\leftarrow} \cdot [C]^c \cdot [D]^d \quad (30)$$

Daraus lässt sich durch Umformung ableiten, dass das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion  $k_{\rightarrow}$  und der Rückreaktion  $k_{\leftarrow}$  der Konstante  $K$  im Massenwirkungsgesetz entspricht (Gleichung (31)).

$$\frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K \quad (31)$$

Es muss aber betont werden, dass das Massenwirkungsgesetz eine rein thermodynamische Beschreibung ist, die nur Aussagen darüber treffen kann, wie die Gleichgewichtslage eines bestimmten Systems aussieht. Allerdings vernachlässigt das thermodynamische Massenwirkungsgesetz definitionsgemäß kinetische Aspekte, wie zum Beispiel das Vorliegen einer kinetischen Hinderung, die dafür sorgt,

dass die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes stark verlangsamt vonstatten geht.<sup>[138,139]</sup>

#### 4.7.2 Komplexbildungs- und -dissoziationskonstanten

Ein chemischer Komplex ist definiert als ein Molekül oder Ion  $ZL_n$ , welches aus einem ungeladenen oder geladenen Zentralatom Z (Komplex- bzw. Koordinationszentrum) und entsprechend seiner Koordinationszahl mehreren ungeladenen oder geladenen, ein- oder mehratomigen Gruppen L besteht.<sup>[140]</sup>

Das Komplexzentrum Z kann dabei als LEWIS-Säure (Elektronenpaar-Akzeptor) und der Ligand L als LEWIS-Base (Elektronenpaar-Donator) verstanden werden, womit sich die Komplexbildung als Säure-Base-Reaktion auffassen lässt. Zumeist dienen (Übergangs-)Metallionen oder -atome als Zentralteilchen, während neutrale Moleküle oder (Molekül-)Anionen als Liganden mit freien Elektronenpaaren fungieren.<sup>[141]</sup>

Von besonderer, analytischer Bedeutung sind die sogenannten Chelatkomplexe. Hier bindet ein Molekül(-Ion) an mehreren Koordinationsstellen des Zentralteilchens. Dabei wird die Anzahl der Bindungen, die ein Ligand zu einem Zentralatom eingehen kann, als dessen Zähnnigkeit bezeichnet. Je höher die Zähnnigkeit eines Liganden, desto größer ist im Normalfall die thermodynamische Stabilität des Komplexes, da es entropisch sehr günstig ist, bei der Bildung des Komplexes viele einzelne Liganden, die vorher die Koordinationsstellen besetzt hatten, frei zu geben und nur ein Molekül zu binden. Die Komplexdissoziation dagegen ist entropisch sehr ungünstig, weshalb sie seltener auftritt.<sup>[139–141]</sup>

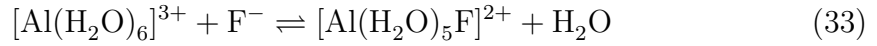
Das Massenwirkungsgesetz, das im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, lässt sich auch auf Gleichgewichtsreaktionen anwenden, an denen Komplexe beteiligt sind. Hier soll es am Beispiel der Komplexbildungsreaktion von Aluminiumfluorokomplexen gezeigt werden. Liegen in wässriger Lösung Aluminiumionen und Fluoridionen vor, und es werden jegliche Reaktionen, die nicht zur Komplexbildung beitragen, ausgeschlossen, so stehen diese Ionen mit dem  $[AlF]^{2+}$ -Komplex im Gleichgewicht, wie Gleichung (32) zeigt:



#### 4.7 Berechnung von Speziesverteilungen

---

Da Aluminium zumeist oktaedrisch koordiniert ist, müssen die verbleibenden Koordinationsstellen von Aqua-Liganden besetzt werden. Gleichung (32) müsste also korrekterweise so aussehen (Gleichung (33)):



Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit werden die Aqua-Liganden allerdings im Folgenden vernachlässigt. Für die Komplexbildung von  $[\text{AlF}]^{2+}$  lässt sich das Massenwirkungsgesetz aufstellen.

$$K_{K1} = \frac{[\text{AlF}^{2+}]}{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]} \quad (34)$$

$K_K$  wird in dieser Formulierung auch als Komplexbildungskonstante bezeichnet. In Gleichung (34) sind die eckigen Klammern, die der Kennzeichnung von geladenen Komplexen dienen, weggelassen worden, um nicht mit den eckigen Klammern der Konzentrationen verwechselt zu werden. Dies wird auch im Folgenden für Gleichungen angewendet, in denen sowohl Konzentrationen als auch geladene Komplexe stehen.

Weiterhin steht der  $[\text{AlF}]^{2+}$ -Komplex im Gleichgewicht mit  $[\text{AlF}_2]^+$ , und dieser wiederum mit  $\text{AlF}_{3(\text{aq})}$ .



Diese Reihe lässt sich bis  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  fortführen. Allerdings reicht  $\text{AlF}_{3(\text{aq})}$  für die Erläuterung der Grundlagen aus. Die Massenwirkungsgesetze lauten dann folgendermaßen:

$$K_{K2} = \frac{[\text{AlF}_2^+]}{[\text{AlF}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]} \quad (37)$$

$$K_{K3} = \frac{[\text{AlF}_{3(\text{aq})}]}{[\text{AlF}_2^+] \cdot [\text{F}^-]} \quad (38)$$

Für die Bildung von  $\text{AlF}_{3(\text{aq})}$  aus Aluminiumionen und Fluoridionen



lässt sich die Komplexbildungskonstante  $K_K$  aufstellen.

$$K_K = \frac{[\text{AlF}_{3(\text{aq})}]}{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^3} \quad (40)$$

Diese Komplexbildungskonstante  $K_K$  der Gesamtreaktion entspricht dabei dem Produkt der Komplexbildungskonstanten der einzelnen Schritte der Komplexbildung.

$$K_K = \frac{[\text{AlF}^{2+}]}{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]} \cdot \frac{[\text{AlF}_2^+]}{[\text{AlF}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]} \cdot \frac{[\text{AlF}_{3(\text{aq})}]}{[\text{AlF}_2^+] \cdot [\text{F}^-]} = K_{K1} \cdot K_{K2} \cdot K_{K3} \quad (41)$$

Werden die Reaktionen nicht wie hier in Richtung der Komplexbildung, sondern in Richtung des Komplexzerfalls formuliert, so werden die Komplexdissoziationskonstanten  $K_D$  erhalten. Ihr Zahlenwert entspricht dem Kehrwert der Komplexbildungskonstanten. Komplexbildungskonstanten werden zumeist photometrisch oder voltamperometrisch bestimmt, da diese Methoden das thermodynamische Gleichgewicht der betrachteten Lösungen weniger beeinflussen als klassische, analytische Methoden, wie zum Beispiel die Titration. Diese beruhen auf einer chemischen Reaktion, und entziehen somit dem Gleichgewicht eine Spezies, die dann nachgebildet wird, was die Konzentrationen der beteiligten Spezies ändert.<sup>[139,141,142]</sup>

#### 4.7.3 Effektive Komplexbildungskonstanten (Konditionalkonstanten)

Wie am Beispiel der Bildung der Aluminiumtrifluoro-Komplexe zu sehen ist, beeinflussen gekoppelte Reaktionen, wie in diesem Fall die Bildung der beiden Vorstufen  $[\text{AlF}]^{2+}$  und  $[\text{AlF}_2]^+$ , die Komplexbildungskonstante der Gesamtreaktion. Ähnliches ist zu beachten, wenn Komplexbildner noch weitere Reaktionen, wie zum Beispiel Protonierungsreaktionen, eingehen können. Um diesen Effekt der Protonierung von Komplexbildner in der Komplexbildungskonstante wiederzugeben, wurde der Korrekturterm  $\beta$  eingeführt, der durch Multiplikation mit  $K_K$  eine Anpassung der Komplexbildungskonstante an einen bestimmten pH-Wert erlaubt. Der Korrekturterm  $\beta$  ist eng verwandt mit dem Protonierungsgrad und gibt den Anteil des Ions  $\text{A}^{x-}$  an der Gesamtkonzentration  $C(A)$  des Komplexbildners A in

#### 4.7 Berechnung von Speziesverteilungen

---

allen Protonierungsformen an, der für eine Komplexierungsreaktion unprotoniert zur Verfügung steht.

$$\beta = \frac{c(A^{x-})}{\sum_{i=0}^n c_i(H_n A)} = \frac{c(A)}{C(A)} \quad (42)$$

Das Produkt des Korrekturterms  $\beta$  mit der Komplexbildungskonstante  $K_K$  ergibt die effektive Komplexbildungskonstante  $K_{eff}$ .

$$K_{eff} = \beta \cdot K_K \quad (43)$$

Näherungsweise lassen sich die  $\beta$ -Werte aus den Säurekonstanten der einzelnen Protolysestufen eines Komplexbildners berechnen. Für EDTA mit vier Protolysestufen ergibt sich folgender Korrekturterm  $\beta$  (Gleichung (44)) und dessen Kehrwert  $\frac{1}{\beta}$  (Gleichung (45)):

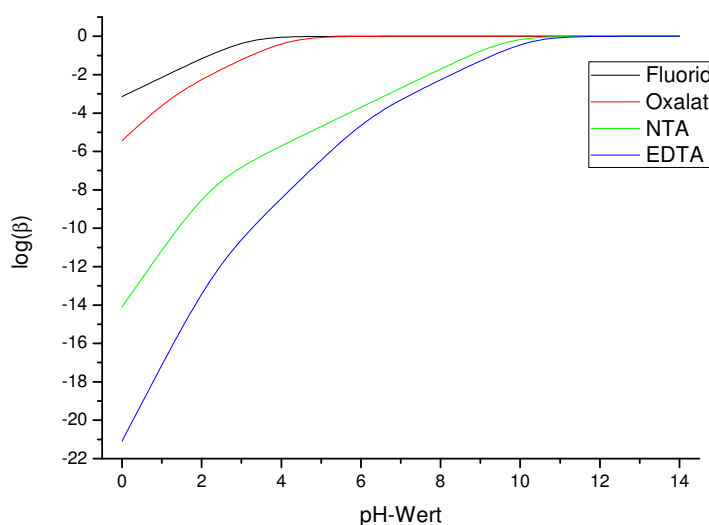
$$\beta = \frac{c(A)}{c(H_4 A) + c(H_3 A) + c(H_2 A) + c(HA) + c(A)} \quad (44)$$

$$\frac{1}{\beta} = \frac{c(H_4 A)}{c(A)} + \frac{c(H_3 A)}{c(A)} + \frac{c(H_2 A)}{c(A)} + \frac{c(HA)}{c(A)} + 1 \quad (45)$$

In Gleichung (45) lassen sich die einzelnen Summanden mithilfe der Massenwirkungsgesetze der Protolysestufen durch die Protonenkonzentration und die Säurekonstanten  $K_n$  ersetzen, was zu Gleichung (46) führt.

$$\frac{1}{\beta} = \frac{c^4(H^+)}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} + \frac{c^3(H^+)}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} + \frac{c^2(H^+)}{K_3 \cdot K_4} + \frac{c(H^+)}{K_4} + 1 \quad (46)$$

Nach Gleichung (46) lässt sich nun für einen bestimmten Komplexbildner aus dem pH-Wert und den literaturbekannten Säurekonstanten der Protolysestufen die Konditionalkonstante  $\beta$  in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnen. Dies ist in Abbildung 8 für die vier wichtigsten, in dieser Arbeit verwendeten Komplexbildner - Fluorid, Oxalat, NTA und EDTA - zu sehen. In dieser logarithmischen Auftragung ist zu sehen, dass die Abweichungen der effektiven Komplexbildungskonstante von der nominalen besonders groß, und somit die  $\beta$ -Werte sehr klein, werden, wenn der pH-Wert niedrig ist. Für  $\log(\beta)$ -Werte von 0 sind die effektiven und nominalen Komplexbildungskonstanten gleich. Allerdings muss angemerkt werden, dass



**Abbildung 8:** Auftragung der Konditionalkonstanten  $\beta$  für verschiedene Komplexbildner.

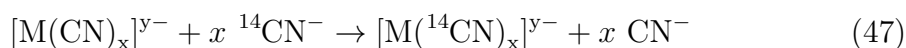
im Falle einer Komplexierungsreaktion mit zum Beispiel EDTA als Komplexbildner immer nur ein sehr geringer Anteil der EDTA-Moleküle als  $\text{EDTA}^{4-}$  vorliegt. Trotzdem ist die thermodynamische Stabilität vieler Komplexe so groß, dass das verfügbare  $\text{EDTA}^{4-}$  für die Reaktion verwendet wird und instantan weiteres aus den höheren Protonierungsstufen nachgebildet wird. Dies führt bei einer Modelllösung, in der Metall(III)-Ionen und EDTA in äquimolarem Verhältnis vorkommen, dazu, dass obwohl die EDTA-Moleküle alleine kaum als  $\text{EDTA}^{4-}$  vorliegen, eine nahezu vollständige Bildung von  $[\text{MEDTA}]^-$  erfolgt.<sup>[142]</sup>

#### 4.7.4 Ligandenaustauschkinetik von Komplex-Verbindungen

Für das Verständnis dieser Arbeit ist es wichtig, gewisse Begrifflichkeiten zu unterscheiden. Dies sind die thermodynamischen Ausdrücke stabil und instabil und die kinetischen Begriffe inert und labil. Die Stabilität eines Komplexes oder allgemeiner einer Verbindung ist eine thermodynamische Beschreibung, wie es in den vorherigen Kapiteln erklärt wurde. Ihre Aussagekraft beschränkt sich darauf, wie ein thermodynamisches Gleichgewicht bei gewissen experimentellen Vorgaben, wie Temperatur, Druck und Konzentrationen der beteiligten Spezies, aussieht. Aller-

dings sagt die Thermodynamik nichts darüber aus, wie schnell sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellt, oder wie schnell in diesem dynamischen Gleichgewichtszustand die einzelnen Reaktionen ablaufen. Diese Fragestellungen sind Untersuchungsobjekte der Kinetik.

Am Beispiel von drei Übergangsmetallcyano-Komplexen soll diese Differenzierung aufgezeigt werden.<sup>[143]</sup> Alle drei Komplexe ( $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) sind thermodynamisch stabil. Das heißt, sind ausreichend Metallionen und Cyanidionen in Lösung vorhanden, bilden sich die Komplexe. Werden allerdings die Austauschraten der Liganden mit  $^{14}\text{C}$ -markierten Cyano-Liganden untersucht, so unterscheiden sich die Komplexe stark in ihrer Inertheit. In Gleichung (47) ist die allgemeine Austauschreaktion zu sehen.

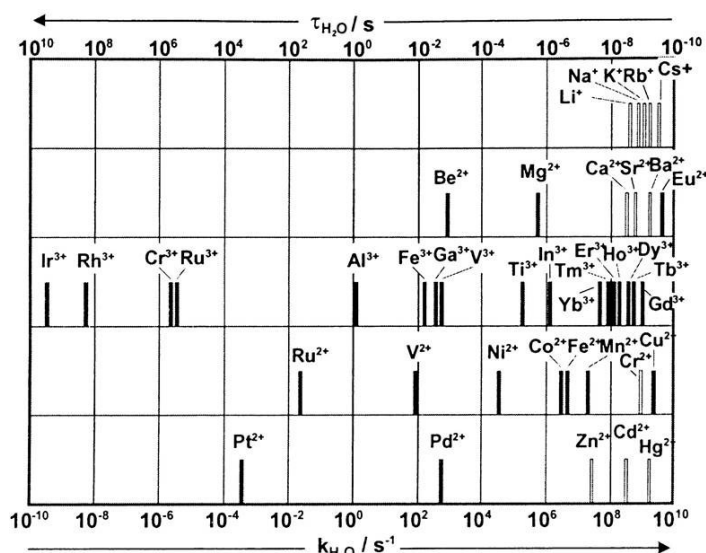


Während die Halbwertszeit der Reaktion am Nickelkomplex 30 s beträgt, ist diese für den Mangankomplex 1 h und für den Chromkomplex 24 d. Somit kann trotz ausgeprägter thermodynamischer Stabilität nur der Chromkomplex als inert angesehen werden, während der Nickelkomplex sehr labil ist. Im Allgemeinen gilt ein Komplex dann als labil, wenn er bei Raumtemperatur in weniger als einer Minute vollständig reagiert.<sup>[141,143]</sup>

Es lassen sich zwei grundsätzliche Einflussfaktoren für die Ligandenaustauschkinetik eines Komplexes ausmachen. Auf der einen Seite spielt das Zentralteilchen eine wichtige Rolle und auf der anderen Seite ist der Ligand und besonders dessen Zähnigkeit von großer Bedeutung. Dass die Zähnigkeit eines Liganden, die schon für die thermodynamische Stabilität wichtig war (Abs. 4.7.2), auch hier von großer Bedeutung ist, lässt sich mit einem einfachen Gedankenexperiment erklären. Wenn eine koordinative Bindung als Elektronendichte zwischen Zentralteilchen und Ligand verstanden wird, so muss sich für einen Bindungsbruch die Elektronendichte zu einem der beteiligten Partner (zumeist dem Liganden) hin verschoben haben, sodass keine Bindung mehr vorliegt. Für den Bindungsbruch bei einem einzähnigen Liganden muss dies bei einer Bindung geschehen; bei einem zweizähnigen Liganden müssen zwei Bindungen zeitgleich aufbrechen, was die Wahrscheinlich-



keit für dieses Ereignis um die Potenz  $\frac{1}{2}$  verringert; diese Reihe kann beliebig weiter geführt werden und zeigt, dass ein gleichzeitiger Bindungsbruch für einen vierzähligen EDTA-Liganden noch seltener vorkommt. Im Hinblick auf das Metallion ist zunächst eine Aufstellung nach der Geschwindigkeit, bzw. der Geschwindigkeitskonstante des Austauschs von Aqua-Liganden in Abbildung 9 zu betrachten.

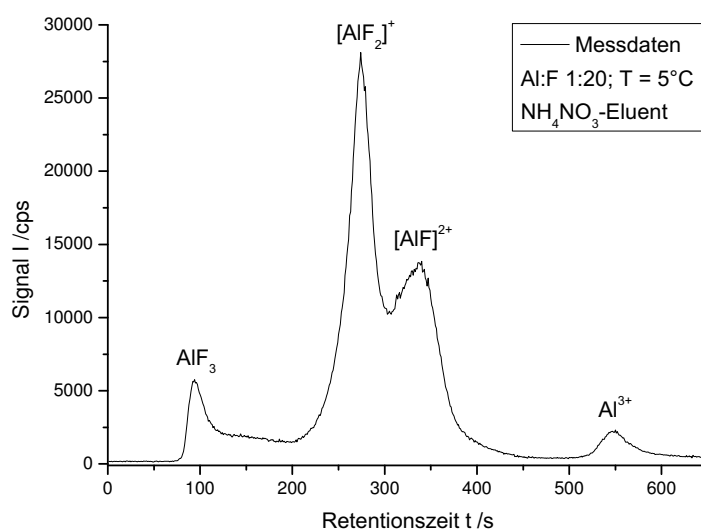


**Abbildung 9:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten des Aqua-Liganden-Austauschs für verschiedene Metallionen; adaptiert nach<sup>[144]</sup>.

Grundsätzlich ist dieser Trend der Geschwindigkeitskonstanten in einer Zeile dieser Abbildung unabhängig vom Liganden und somit übertragbar auf andere Ligandensysteme, solange eine ähnliche Komplexgeometrie und vorliegt und sich die Ladung des Metallions nicht ändert.<sup>[141,143,144]</sup> Dies erklärt die Abweichungen in der Komplex-Labilität zwischen Abbildung 9 und denen in Gleichung (47), in welcher Komplexe mit Metallzentren unterschiedlicher Ladung verglichen werden.

In der Analytik ist die Kinetik von Komplexierungsreaktion dann von besonderer Bedeutung, wenn in das thermodynamische Gleichgewicht eingegriffen wird. Die im Gleichgewicht gleich schnell verlaufenden Hin- und Rückreaktionen sorgen dafür, dass sich die Konzentrationen der beteiligten Spezies nicht ändern. Ob oder inwieweit ein Eingriff in diese Gleichgewichtssituation bei der Trennung auf einer Ionenaustauschersäule erfolgt, soll im folgenden Beispiel aufgezeigt werden.

Dazu werden wiederum die Aluminiumfluoro-Komplexe betrachtet. Im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt die Bildung von Trifluoro-Aluminium(III) aus  $[\text{AlF}_2]^+$  und  $\text{F}^-$  in gleichem Maße wie dessen Dissoziation stattfindet, sodass die  $\text{AlF}_3$ -Konzentration konstant bleibt. Während einer chromatographischen Trennung auf einer Kationentauschersäule erfolgen diese Hin- und Rückreaktion zunächst ebenfalls. Allerdings bildet sich aus dem nicht retardierten  $\text{AlF}_3$  das retardierte  $[\text{AlF}_2]^+$ , was zu einer räumlichen Trennung der notwendigen Edukte für die Bildung von  $\text{AlF}_3$  führt, da  $\text{F}^-$  auf einer Kationentauschersäule ebenfalls keine Retention erfährt. Damit verringert sich die Konzentration von  $\text{AlF}_3$ . Der gleiche Effekt erfolgt zeitgleich auch bei den anderen Aluminiumfluoro-Komplexen und wird als Speziesdesintegration während der Trennung bezeichnet. Es bildet sich im Chromatogramm eine Wanne zwischen zwei Peaks aus, die eigentlich basisliniengetrennt sein sollten, und die beide an einer solchen Speziesdesintegration als Edukt und Produkt beteiligt sind. In Abbildung 10 ist dies exemplarisch gezeigt.



**Abbildung 10:** *Beispiel für eine Speziesdesintegration während einer kationenchromatographischen Trennung eine Aluminiumfluoro-Modelllösung.*<sup>[6]</sup>

Die entsprechenden Flächen im Chromatogramm, soweit sie auszuwerten sind, korrespondieren bei einer Speziesdesintegration nicht mehr mit der Situation vor der Trennung. Generell ist ein Trend zu Komplexen mit weniger Liganden zu beobach-

ten. Um sicherzugehen, dass Speziesdesintegration während einer ionenchromatographischen Trennung nicht auftritt, müssen die Halbwertszeiten der betrachteten Komplexe bedeutend größer sein, als deren Retentionszeiten.<sup>[145]</sup>

#### 4.8 Kinetische Beschreibung von Speziesdesintegration während einer chromatographischen Trennung

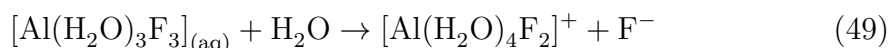
In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen für die Beschreibung der Speziesdesintegration erläutert werden. Dies soll am Beispiel des Zerfalls von  $\text{AlF}_3$  geschehen. Dabei wird auch auf die Problematik der Charakterisierung von Folgereaktionen und von Reaktionen zweiter Geschwindigkeitsordnung eingegangen.

##### 4.8.1 Reaktionen erster Geschwindigkeitsordnung

Der Zerfall von  $\text{AlF}_3$  ist in Gleichung (48) dargestellt.



Da die Geschwindigkeit dieser Reaktion nur von der Konzentration an  $\text{AlF}_3$  abhängt, gehorcht diese einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz 1. Ordnung. Hierbei ist allerdings anzumerken, dass vollständigerweise die Reaktion (48) als Austausch eines Fluoro-Liganden durch einen Aqua-Liganden beschrieben werden muss (Gleichung (49)).



Da aber in einer wässrigen Lösung Wasser als Reaktionspartner im Überschuss vorliegt, ändert sich dessen Konzentration im Verlauf der Reaktion nicht, und spielt somit keine Rolle im Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz, auch wenn streng genommen eine Reaktion pseudo-1. Ordnung vorliegt.

In Gleichung (50) ist die Änderung der Konzentration von Trifluoro-Aluminium(III) mit der Zeit  $\frac{d[\text{AlF}_3]}{dt}$ , also die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$ , in Abhängigkeit von der  $\text{AlF}_3$ -Konzentration dargestellt.

$$v = -\frac{d[\text{AlF}_3]}{dt} = k_1 \cdot [\text{AlF}_3] \quad (50)$$

#### 4.8 Kinetische Beschreibung von Speziesdesintegration während einer chromatographischen Trennung

---

Hier ist  $k_1$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und hat die Einheit  $[s^{-1}]$ . Durch Integration von Gleichung (50) nach der  $\text{AlF}_3$ -Konzentration und der Reaktionszeit wird in Gleichung (51) die Konzentration  $[\text{AlF}_3]_t$  in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration  $[\text{AlF}_3]_0$  und der Reaktionszeit  $t$  erhalten.

$$[\text{AlF}_3]_t = [\text{AlF}_3]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (51)$$

Diese Formulierung wird als Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz bezeichnet und ermöglicht es bei bekannter Anfangskonzentration die verbliebene Konzentration des Edukts zu einer bestimmten Zeit zu berechnen. Dabei ist die Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$ , das heißt die Zeit, nach der die Hälfte des möglichen Umsatzes erfolgt ist, unabhängig von der Ausgangskonzentration, wie in Gleichung (52) zu sehen ist. Dies ist besonders im Vergleich mit anderen Reaktionsordnungen von Bedeutung.<sup>[128,146]</sup>

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_1} \quad (52)$$

##### 4.8.2 Folgereaktionen

Für die mathematische Bestimmung der Konzentration von  $[\text{AlF}_2]^+$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  während einer chromatographischen Trennung mit Speziesdesintegration muss die Bildung von  $[\text{AlF}_2]^+$  aus dem Zerfall von  $\text{AlF}_3$  nach Gleichung (48) berücksichtigt werden. Daraus lässt sich Gleichung (53) ableiten, die die Änderung der Konzentration an  $[\text{AlF}_2]^+$  mit der Zeit beschreibt.

$$\frac{d[\text{AlF}_2^+]}{dt} = k_1 \cdot [\text{AlF}_3] \quad (53)$$

Allerdings wird das Difluoro-Aluminium(III)-Ion nicht nur gebildet, sondern auch gleichzeitig zum  $[\text{AlF}]^{2+}$  abgebaut, wie Gleichung (54) zeigt.



Wird dieser Abbauprozess in Gleichung (53) für die zeitabhängige Konzentration von  $[\text{AlF}_2]^+$  integriert, so wird Gleichung (55) erhalten:

$$\frac{d[\text{AlF}_2^+]}{dt} = k_1 \cdot [\text{AlF}_3] - k_2 \cdot [\text{AlF}_2^+] \quad (55)$$

Soll nun Gleichung (55) so umgeformt werden, dass das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz für  $[\text{AlF}_2]^+$  erhalten wird, so ist dies mathematisch für den allgemeinen Fall nicht möglich. Nur wenn zu Beginn der Betrachtung kein Difluoro-Aluminium(III) vorhanden ist, lässt sich ein Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz formulieren.<sup>[128]</sup> Dieser Fall ist in der vorliegenden Arbeit nicht relevant, weshalb auf eine Formulierung verzichtet wird. Außerdem ist es möglich eine explizite, mathematische Formulierung zu erhalten, wenn sich die Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$  sehr stark unterscheiden, was dazu führt, dass nur die langsamere Teilreaktion die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

Bei den meisten Zerfallsketten von Metallkomplexen ist es allerdings der Fall, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen in einer ähnlichen Größenordnung liegen und die Startkonzentration der betrachteten Spezies nicht vernachlässigbar ist. Hier lassen sich keine expliziten, mathematischen Beschreibungen finden. Eine mögliche Lösung stellen dann iterative Rechenmethoden dar, die die Änderung der Konzentrationen in gewissen Zeitinkrementen beschreiben.<sup>[128,146]</sup>

### 4.8.3 Reaktionen zweiter Geschwindigkeitsordnung

Die Bildung  $[\text{AlF}]^{2+}$  aus Aluminium(III)-Ionen und  $\text{F}^-$  ist in Gleichung (56) dargestellt.



Dabei hängt die Geschwindigkeit der Reaktion in gleichem Maße von der Konzentration der Aluminium(III)-Ionen  $[\text{Al}^{3+}]$  und der Fluorid-Ionen  $[\text{F}^-]$  ab, wie in Gleichung (57) für die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  zu sehen ist.

$$v = -\frac{d[\text{Al}^{3+}]}{dt} = -\frac{d[\text{F}^-]}{dt} = k \cdot [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{F}^-] \quad (57)$$

## 4.9 pH-Wert

---

Für den allgemeinen Fall ergibt sich Gleichung (58) als Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz für die zeitabhängige Konzentration von Aluminium(III)-Ionen.

$$[\text{Al}^{3+}]_t = \frac{[\text{Al}^{3+}]_0 \cdot ([\text{Al}^{3+}]_0 - [\text{F}^-]_0) \cdot \exp\left\{([\text{Al}^{3+}]_0 - [\text{F}^-]_0) \cdot k \cdot t\right\}}{[\text{Al}^{3+}]_0 \cdot \exp\left\{([\text{Al}^{3+}]_0 - [\text{F}^-]_0) \cdot k \cdot t\right\} - [\text{F}^-]} \quad (58)$$

Diese Formulierung ist bedeutend komplizierter als für den Fall eines Geschwindigkeits-Zeit-Gesetzes 1. Ordnung in Gleichung (51). Die Einheit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist hier  $\left[\frac{L}{\text{mol} \cdot s}\right]$ . Auch die Halbwertszeit dieser Reaktion ist nicht so einfach zugänglich. Beispielhaft sei in Gleichung (59) die Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  für die Komponente mit der kleineren Anfangskonzentration angegeben. Hier wird willkürlich angenommen, dass  $[\text{F}^-]_0$  kleiner ist als  $[\text{Al}^{3+}]_0$ .

$$\tau_{1/2}(\text{F}^-) = \frac{1}{k \cdot ([\text{Al}^{3+}]_0 - [\text{F}^-]_0)} \cdot \ln\left(\frac{2 - [\text{F}^-]_0}{[\text{Al}^{3+}]_0}\right) \quad (59)$$

Die Halbwertszeit für eine Reaktion 2. Ordnung ist also konzentrationsabhängig. Je kleiner die Anfangskonzentration, desto größer die Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$ . Dies bedeutet auch, dass der prozentuale Umsatz einer Reaktion 2. Ordnung abhängig von der Anfangskonzentration ist, während dies bei einer Reaktion 1. Ordnung nicht der Fall ist.<sup>[128,146]</sup>

## 4.9 pH-Wert

Wasser unterliegt einer Eigendissoziation, die in Gleichung (60) dargestellt ist.



Auf diese Gleichgewichtsreaktion lässt sich ebenfalls das Massenwirkungsgesetz (Abs. 4.7.1) anwenden (Gleichung (61)).

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (61)$$

In reinem Wasser und verdünnten Lösungen kann die Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen als konstant angesehen werden ( $[\text{H}_2\text{O}] = 55,51 \text{ mol/L}$ ). Dieser Wert

kann in Gleichung (61) eingerechnet werden, was zu Gleichung (62) für das Ionenprodukt von Wasser  $K_W$  führt.

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (62)$$

Bei 25 °C beträgt das Ionenprodukt von Wasser  $1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ . Somit ergeben sich in reinem Wasser, in welchem nach Gleichung (60)  $\text{OH}^-$ - und  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen in gleichem Maße entstehen, folgende Ionenkonzentrationen:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_W} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \quad (63)$$

Liegt eine Säure in der Lösung vor, so ist die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration größer als  $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  und die  $\text{OH}^-$ -Konzentration kleiner. Beim Vorliegen einer Base ist der umgekehrte Fall zutreffend. Das Produkt der beiden Konzentrationen ist allerdings immer konstant und entspricht dem Ionenprodukt.

Um die Beschreibung der Protonenkonzentration zu vereinfachen, wurde der pH- und der pOH-Wert eingeführt, da sich die Konzentrationsskala über 14 Größenordnungen erstreckt. Der pH-Wert ist definiert als negativer, dekadischer Logarithmus der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration. In Gleichung (64) ist dies zusammen mit dem analog formulierten pOH-Wert dargestellt.

$$pH = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\ominus}\right) \quad pOH = -\log\left(\frac{[\text{OH}^-]}{c^\ominus}\right) \quad (64)$$

Hier ist  $c^\ominus$  eine Standardkonzentration ( $1 \text{ mol/L}$ ), die verwendet wird, um nicht eine Einheit logarithmieren zu müssen. Für reines Wasser beträgt der pH-Wert 7, ist er größer, so ist die Lösung basisch, und ist er kleiner als 7, so ist die Lösung sauer. Die logarithmierte Variante des Ionenprodukts von Wasser  $K_W$  ist in Gleichung (65) zu sehen.

$$pK_W = pH + pOH = 14 \quad (65)$$

Für Temperaturen, die sich von den Standardbedingungen unterscheiden, ändert sich auch das Ionenprodukt von Wasser. Der  $pK_W$ -Wert bei 0 °C beträgt 14,939 und bei 60 °C 13,017.<sup>[147]</sup> Dies führt dazu, dass sich die Gesamtsumme der  $\text{OH}^-$ -

und  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen in einer Lösung ändert, woraus sich wiederum ergibt, dass der pH-Wert einer Lösung, die bei Standardbedingungen einen bestimmten pH-Wert hatte, bei einer anderen Temperatur nicht mehr dem entspricht. Natürlich spielen in diese Veränderung des pH-Werts in Abhängigkeit von der Temperatur noch andere Effekte eine Rolle, wie zum Beispiel die Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgrades der verwendeten Säure oder Base, aber auch der hier gezeigte Effekt, der intrinsisch im Wasser vorhanden ist, sollte nicht außer Acht gelassen werden.<sup>[136,139]</sup>

### 4.10 Lanthanoide

Dieser Abschnitt soll eine kurze Einführung in die Lanthanoiden geben und wichtige Aspekte ansprechen, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind.

Als Lanthanoide Ln, also Lanthan-ähnliche Elemente, werden strenggenommen nur die Elemente mit den Ordnungszahlen 58 - 71 bezeichnet. Lanthan selbst zählt im Sinne der eigentlichen Wortbedeutung nicht dazu, wird aber häufig, und auch in dieser Arbeit, hinzugenommen.

Bei diesen Elementen der 6. Periode erfolgt ein Auffüllen der drittäußersten (4.) Schale mit insgesamt 14 f-Elektronen. In der äußersten (6.) Schale befinden sich zwei s-Elektronen, während die zweitäußerste (5.) Schale zwei s- und sechs p-Elektronen beinhaltet. Die meisten Lanthanoiden haben kein d-Elektron in der 5. Schale. Die Ausnahmen bilden hierbei Lanthan, Cer, Gadolinium und Lutetium, was durch die Ausbildung von nicht-, halb- oder vollbesetzten Unterschalen zu erklären ist. Gadolinium erzeugt, zum Beispiel durch das Verschieben eines Elektrons in ein 5d-Orbital eine halbbesetzte 4f-Unterschale.

Da sich die einzelnen Lanthanoide nur in ihrer drittäußersten Schale unterscheiden, sind sie sich ähnlicher als die Nebengruppenelemente einer Periode, die sich in ihrer zweitäußersten Schale unterscheiden. Zusätzlich dazu weisen die Lanthanoide eine sogenannte doppelte Periodizität auf, die in Abbildung 11 anhand der dreiwertigen Ionen dargestellt ist.

Es ergibt sich somit ein eigenes Periodensystem der Lanthanoiden, in welchem  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  und  $\text{Lu}^{3+}$  als „Edelionen“ bezeichnet werden können. Damit lässt sich zum Beispiel die Neigung von  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen erklären, noch ein Elektron abzugeben



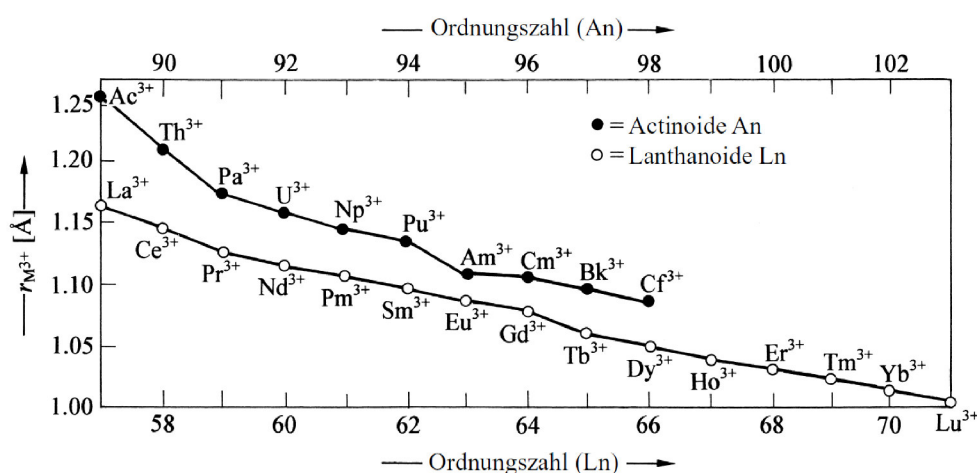
**Lanthanoide  $\text{Ln}^{3+}$  ( $4f^x 5d^0 6s^0$ )**

$\text{La}^{3+}$ ( $f^0$ )	$\text{Ce}^{3+}$ ( $f^1$ )	$\text{Pr}^{3+}$ ( $f^2$ )	$\text{Nd}^{3+}$ ( $f^3$ )	$\text{Pm}^{3+}$ ( $f^4$ )	$\text{Sm}^{3+}$ ( $f^5$ )	$\text{Eu}^{3+}$ ( $f^6$ )	$\text{Gd}^{3+}$ ( $f^7$ )
$\text{Gd}^{3+}$ ( $f^7$ )	$\text{Tb}^{3+}$ ( $f^8$ )	$\text{Dy}^{3+}$ ( $f^9$ )	$\text{Ho}^{3+}$ ( $f^{10}$ )	$\text{Er}^{3+}$ ( $f^{11}$ )	$\text{Tm}^{3+}$ ( $f^{12}$ )	$\text{Yb}^{3+}$ ( $f^{13}$ )	$\text{Lu}^{3+}$ ( $f^{14}$ )

**Abbildung 11:** Darstellung der doppelten Periodizität der Lanthanoiden anhand der dreiwertigen Ionen.<sup>[140]</sup>

und in einen  $\text{La}^{3+}$ -analogen Zustand überzugehen.

Die  $\text{Ln}^{3+}$  weisen hier eine besondere Stabilität auf, da bei ihnen die 6s- und die 5d-Orbitale unbesetzt und die weiteren Unterschalen der 5. Schale vollbesetzt sind. Im Verlauf der Lanthanoiden lässt sich die sogenannte „Lanthanoid-Kontraktion“ beobachten. Sie beschreibt die Abnahme der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionenradien mit steigender Ordnungszahl von 1,172 Å für  $\text{La}^{3+}$  bis 1,001 Å für  $\text{Lu}^{3+}$  und ist in Abbildung 12 zusammen mit der analog ablaufenden Actinoid-Kontraktion dargestellt.

**Abbildung 12:** Lanthanoid-Kontraktion; Entwicklung der Ionenradien der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen.<sup>[140]</sup>

Eine ähnlich kontinuierlich ändernde Eigenschaft der Lanthanoide ist ihre Retention auf Kationentauschersäulen. Diese wächst mit zunehmendem Ionenradius, also zu den leichteren Elementen hin, aufgrund der geringeren Hydrathülle und somit größerem Ladungs-zu-Volumen-Verhältnis. Ebenfalls entwickelt sich die Tendenz zur Ausbildung von Komplexen mit anionischen Komplexbildnern innerhalb der Lanthanoide. Allerdings erfolgt diese Entwicklung in entgegengesetzter Richtung.

Lutetium(III)-Ionen neigen sehr viel mehr zur Komplexbildung als Lanthan(III)-Ionen. Diese beiden zuletzt genannten Trend der Eigenschaften der Lanthanoiden können für die technische Trennung der Lanthanoide eingesetzt werden.

### 4.11 Statistische Größen

In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen der statistischen Größen erläutert werden, die eine Analystechnik in Bezug auf ihre Leistungsfähigkeit charakterisieren. Diese Größen werden im Rahmen dieser Arbeit für die Auswahl der verwendeten Emissionslinien in der ICP-AES-Detektion eingesetzt.

#### 4.11.1 Nachweisgrenze - NWG

Die Nachweisgrenze  $NWG$  ist das Analysensignal, welches sich für ein gegebenes Messsystem mit einer gewissen statistischen Unsicherheit von einem Untergrundsignal unterscheiden lässt. Häufig wird die dreifache Standardabweichung  $\sigma$  des Untergrundsignals als Grenze verwendet ( $3\sigma$ -Nachweisgrenze). Das Nettoanalysensignal ist somit dreimal so groß wie die Standardabweichung des Untergrundes. Eine gebräuchlichere Größe wird erhalten, wenn anstelle des gerade noch zu unterscheidenden Messsignals die korrespondierende Konzentration angegeben wird. In Gleichung (66) ist die Nachweisgrenze  $NWG$  für eine bestimmte Emissionswellenlänge angegeben:<sup>[148]</sup>

$$NWG = c_{Element} \cdot \frac{3 \cdot \sigma_U}{I_{Analysenlinie} - I_{Untergrund}} \quad (66)$$

Hier ist  $c_{Element}$  die Konzentration des zu bestimmenden Elements in der Messlösung,  $\sigma_U$  die Standardabweichung des Untergrundsignals,  $I_{Analysenlinie}$  die Intensität der Messlösung auf der Analysenlinie und  $I_{Untergrund}$  die Intensität des Untergrundsignals.  $I_{Analysenlinie} - I_{Untergrund}$  entspricht somit dem Nettoanalysensignal. Vereinfacht dargestellt nutzt Gleichung (66) eine Kalibrierung mit dem Untergrund und der verwendeten Messlösung, um die Konzentration des Analyten zu bestimmen, der ein dreifaches Nettoanalysensignal des Untergrundrauschens erzeugt.

Diese Methode zur Bestimmung der Nachweisgrenze eignet sich gut, um verschiedene Emissionslinien eines Elementes mit einer Messlösung zu vergleichen. Für die Betrachtung unterschiedlicher Elemente und deren Emissionslinien ist die Kalibrieremethode besser geeignet. Da in dieser Arbeit die Nachweisgrenze nur zur Auswahl der Emissionslinien des ICP-AES verwendet wird, reicht diese einfache Bestimmung der Nachweisgrenzen aus.

#### 4.11.2 Untergrundäquivalente Konzentration - BEC

Die Untergrundäquivalente Konzentration *BEC* (*engl.: background equivalent concentration*) ist eine statistische Größe, die für ein gegebenes Messsystem die Höhe des Untergrundsignals relativ zum Nettoanalytensignal darstellt. Sie kann nach Gleichung (67) berechnet werden:

$$BEC = c_{Element} \cdot \frac{I_U}{I_{Analyselinie} - I_{Untergrund}} \quad (67)$$

Gleichung (67) ermittelt, wie die Schnellschätzformel für die Nachweisgrenze, eine Kalibrierung mithilfe des Untergrundsignals und der verwendete Messlösung und errechnet dann die Konzentration des Analyten, dessen Nettoanalytensignal dem Untergrundsignal entspricht. Obwohl die Berechnung der Nachweisgrenze sehr ähnlich ist, ist die erhaltene Information eine andere. Der BEC-Wert beschreibt die Höhe des Untergrundsignals relativ zum Nettoanalytensignal, während die Nachweisgrenze das Rauschen des Untergrundsignals relativ zum Nettoanalytensignal betrachtet. Die Unterscheidung dieser beiden Informationen lässt sich am Beispiel zweier fiktiver Analysenlinien beschreiben, die die gleiche Netto-Intensität für eine bestimmte Messlösung aufweisen. Die erste Analysenlinie zeigt ein sehr hohes Untergrundsignal und ein geringes Rauschen während die zweite Analysenlinie ein geringes Untergrundsignal und ein starkes Rauschen aufweist. Dies führt bei, wie erwähnt, gleichen Netto-Intensitäten zu einer sehr guten Nachweisgrenze für die erste Analysenlinie gepaart mit einer eher schlechten BEC, und für die zweite Analysenlinie zu einer schlechten Nachweisgrenze und einem guten BEC-Wert.

### 4.11.3 Signal-zu-Rausch-Verhältnis - SNR

Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis  $SNR$  (*engl.: signal-to-noise-ratio*) ist eine weitere, häufig verwendete Kenngröße zur Charakterisierung eines Messsystems zur quantitativen Analyse. Es gibt eine dimensionslose Größe an, die die Güte eines Analysensignals für eine bestimmte Konzentration des Analyten beschreibt. Sie lässt sich aus dem Verhältnis des Nettoanalysensignals und des Untergrundrauschens bestimmen (Gleichung (68)):

$$SNR = \frac{I_{\text{Analysenlinie}} - I_{\text{Untergrund}}}{\sigma_U} \quad (68)$$

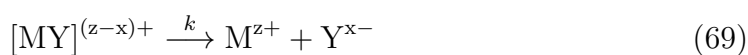
Dabei macht die Angabe eines SNR-Wertes nur in Verbindung mit der verwendeten Konzentration des Analyten Sinn. Der SNR-Wert verhält sich antiproportional zur Nachweisgrenze und unterliegt somit den gleichen Einschränkungen wie diese.

## 5 Ergebnisse und Auswertung

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit dargestellt werden. Dazu sollen zunächst einige grundsätzliche Berechnungen zu Komplexzerfallsreaktionen während der chromatographischen Trennung und deren Abhängigkeit von der Zähnigkeit der Liganden angestellt werden. Danach soll anhand von theoretischen Überlegungen der Einfluss der Flussrate auf die Kinetik der Speziesdesintegration betrachtet und die zur späteren Auswertung verwendete Speziesdesintegrations-Simulation erläutert werden. Als Hauptteil der Ergebnisse werden verschiedene 1-1-Komplexe von dreiwertigen Metallionen und Komplexbildnern auf die kinetische Inertheit untersucht werden und die zugrunde liegenden Zusammenhänge zwischen thermodynamischer Stabilität und kinetischer Inertheit aufgezeigt. Die Komplexe, deren Zerfallsreaktionen auf der gleichen Zeitskala ablaufen, wie die chromatographische Trennung, werden außerdem mithilfe der Speziesdesintegrations-Simulation genauer untersucht.

### 5.1 Grundsätzliche Überlegungen bezüglich der Kinetik von 1-1-Komplexen dreiwertiger Metallionen und ihrer Untersuchung mittels IC

Diesem Abschnitt soll zunächst vorangestellt werden, in welcher Größenordnung der Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktion mit der verwendeten Kopplung von IC-ICP-MS/AES überhaupt gemessen werden kann. Dabei wird, wie in Abschnitt 4.8 erläutert, von einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz 1.Ordnung für die Zerfallsreaktion ausgegangen. Für die Zerfallsreaktion eines Komplexes  $[MY]^{(z-x)+}$ , die in Gleichung (69) dargestellt ist,



lautet das integrierte Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz für die zeitabhängige Konzentration des Komplexes  $[MY^{(z-x)+}]_t$  folgendermaßen (Gleichung (70)):

$$[MY^{(z-x)+}]_t = [MY^{(z-x)+}]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (70)$$

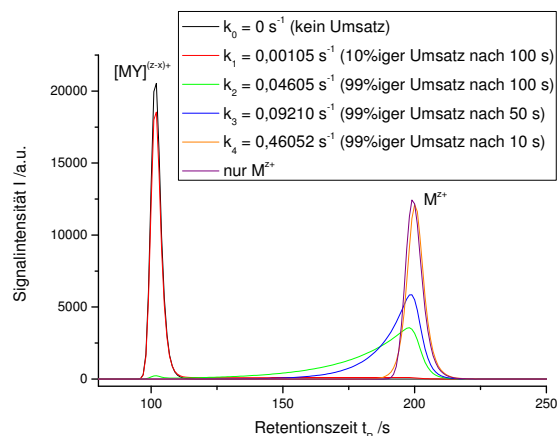
### 5.1 Grundsätzliche Überlegungen bezüglich der Kinetik von 1-1-Komplexen dreiwertiger Metallionen und ihrer Untersuchung mittels IC

---

Wird Gleichung (70) nach  $k$  aufgelöst, so wird Gleichung (71) erhalten:

$$k = -\frac{1}{t} \cdot \ln \left( \frac{[\text{MY}^{(z-x)+}]_t}{[\text{MY}^{(z-x)+}]_0} \right) \quad (71)$$

Um den Größenbereich der Geschwindigkeitskonstante  $k$  zu bestimmen, die mit diesem Messverfahren noch ausgewertet werden kann, soll davon ausgegangen werden, dass eine chromatographische Trennung mittels Kationenaustauschchromatographie durchgeführt wird und die Retentionszeiten von  $\text{M}^{z+}$  200 s und die von  $[\text{MY}]^{(z-x)+}$  100 s entspricht. Da  $[\text{MY}]^{(z-x)+}$  die zerfallende Spezies ist, kann deren Zerfall nur solange beobachtet werden, bis diese eluiert wird. Somit entspricht die Retentionszeit des Komplexes  $t_R([\text{MY}]^{(z-x)+})$  der Reaktionszeit  $t$  in Gleichung (71). Wird aus Gründen der Anschaulichkeit zusätzlich davon ausgegangen, dass zu Beginn der chromatographischen Trennung nur  $[\text{MY}]^{(z-x)+}$  vorliegt, so ist in Abbildung 13 der Einfluss der Geschwindigkeitskonstanten auf das Chromatogramm zu sehen. Die Chromatogramme wurden dabei mithilfe eines Simulationsprogrammes erhalten, das in einer früheren Arbeit<sup>[149]</sup> entwickelt wurde und auf welches in Abschnitt 5.3 genauer eingegangen wird. Im Fall von  $k_1$  ist die Geschwindigkeitskonstante so gewählt, dass ein 10%iger Stoffumsatz innerhalb der Reaktionszeit erfolgt. Bei  $k_2$  beträgt dieser 99% nach 100 s, bei  $k_3$  ist die Zerfallsreaktion schon nach 50 s zu 99% abgeschlossen und bei  $k_4$  sogar nach 10 s. Zusätzlich ist mit  $k_0$  noch der Fall aufgetragen, bei dem kein Zerfall stattfindet, und als Vergleich eine Simulation von  $\text{M}^{z+}$  als Analyt. Die chromatographischen Kenngrößen der Peaks sind dabei für alle Simulationen gleich.



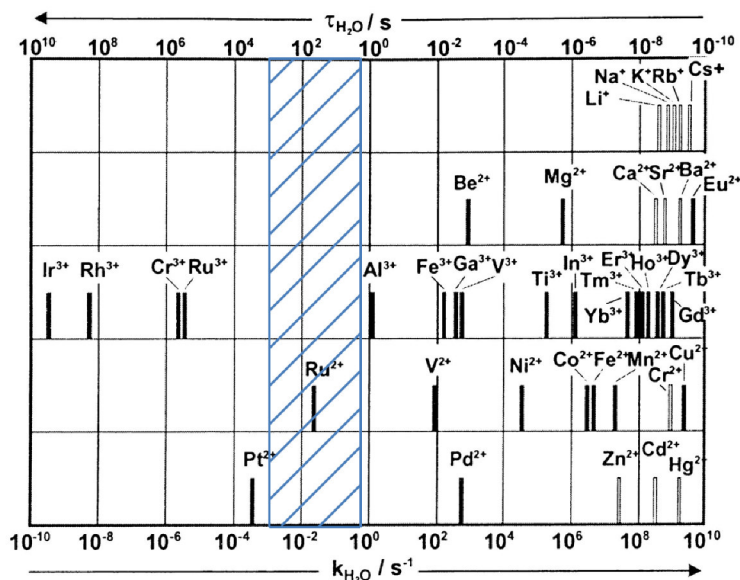
**Abbildung 13:** Vergleich simulierter Chromatogramme eines zerfallenden Komplexes bei unterschiedlichen Werten von  $k$ .

Das Chromatogramm für  $k_1$  weist eine minimale Erhöhung der Basislinie zwischen den beiden Retentionszeiten auf, die durch den Komplexzerfall bedingt ist. Für  $k_2$  und  $k_3$  zeigt sich die Ausbildung einer Wanne zwischen den beiden Retentionszeiten und  $k_4$  lässt sich kaum mehr von dem Chromatogramm, welches nur durch  $M^{2+}$  hervorgerufen wird, unterscheiden.

Dieses sehr vereinfachte Beispiel soll zeigen, dass nur Reaktionen mit einer Geschwindigkeitskonstante in einem Bereich von etwas mehr als zwei Größenordnungen mit der Messmethode zugänglich sind. In Abbildung 14 ist dieser Bereich direkt in die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten des Austauschs eines Aqua-Liganden eingezeichnet.

Auch wenn diese direkte Übertragung zumindest quantitativ nicht korrekt ist, zeigt Abbildung 14, dass der Messbereich gegenüber dem gesamten Bereich klein ist. In dem hier eingezeichneten Bereich liegt nur die Geschwindigkeitskonstante des Aqua-Ligandenaustauschs von  $Ru^{2+}$ . Allerdings wird in späteren Abschnitten zu sehen sein, dass sich die absoluten Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Zerfalls-/Austauschreaktionen in Abhängigkeit vom Liganden verschieben.

## 5.1 Grundsätzliche Überlegungen bezüglich der Kinetik von 1-1-Komplexen dreiwertiger Metallionen und ihrer Untersuchung mittels IC



**Abbildung 14:** Vergleich des Messbereiches der IC-ICP-AES-Kopplung mit der Aqua-Liganden-Kinetik; adaptiert nach<sup>[144]</sup>.

Zusätzlich soll hier noch betrachtet werden, welchen Einfluss die Zähnnigkeit eines Liganden auf die Kinetik des Ligandenaustauschs eines Komplexes hat. Damit der Zerfall eines Komplexes, der aus einem einzähnigen Liganden und einem Zentralteilchen besteht, erfolgen kann, muss die vorliegende koordinative Bindung zwischen Ligand und Zentralteilchen gebrochen werden. Liegt nicht nur ein einzähniger Ligand, sondern ein mehrzähniger vor, so muss der Bindungsbruch zeitgleich für alle Bindungen stattfinden, was die Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses stark reduziert.<sup>[144,150]</sup> Eine genauere Quantifizierung dieses Einflusses ist schwierig, da hierfür der Übergang von einer allgemeinen Betrachtung einer Reaktion auf makroskopischer Ebene, beschrieben durch die kinetischen Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze, zu einer Betrachtung der Reaktion für ein bestimmtes Teilchen erfolgen muss. Im Rahmen dieser Vorüberlegungen, sollen einfache Annahmen ausreichen, die anschaulich zeigen, wie sich die Dynamik und Kinetik eines Komplexzerfalls mit der Zähnnigkeit des Liganden verhält.

Eine erste Annäherung an dieses Problem soll über folgendes Gedankenexperiment erfolgen: Liegt die Wahrscheinlichkeit  $P_1$  für einen Bindungsbruch in einem bestimmten Zeitraum bei 50%, so entspricht dieser Zeitraum der Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$ . Sollen



in diesem Zeitraum zwei Bindungen, die dieser Wahrscheinlichkeit unterliegen, gebrochen werden, so ist die Wahrscheinlichkeit für diesen zweifachen Bindungsbruch  $P_2$  das Produkt aus den beiden Einzelwahrscheinlichkeiten, wie in Gleichung (72) gezeigt ist.

$$P_2 = P_1 \cdot P_1 = P_1^2 = 0,5^2 = 0,25 \quad (72)$$

Für dieses Ereignis im angegebenen Zeitraum liegt also die Wahrscheinlichkeit bei 25%. Diese Rechnung entspricht dem klassischen Vorgehen in der Stochastik bei dem „Ziehen mit Zurücklegen“. Für einen dreifachen Bindungsbruch ergibt sich analog dazu eine Wahrscheinlichkeit von  $P_3 = 12,5\%$  und für das Brechen von vier Bindungen ist  $P_4 = 6,25\%$ .

Für eine Reaktion erster Geschwindigkeitsordnung ist nach Gleichung (52) die Halbwertszeit  $\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$ . Allgemeiner gilt, dass sich die Zeit  $t_{1/n}$ , nach der nur noch der  $n$ -te Teil der Ausgangsmenge  $N_0$  vorhanden ist, also  $N(t_{1/n}) = N_0/n$  erfüllt ist, nach Gleichung (73) berechnen lässt:

$$t_{1/n} = \frac{\ln(n)}{k} \quad (73)$$

Für einen bestimmten Wert der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  der Abspaltung eines einzähnigen Liganden lässt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der Abspaltung eines zweizähnigen Liganden berechnen, wenn beide Bindungen gleich und unabhängig voneinander sind und der Bindung des einzähnigen Liganden entsprechen. Dafür lässt sich Gleichung (73) verwenden, indem diese nach  $k$  umgestellt wird, für  $n = \frac{4}{3}$  und für  $t_{1/n}$  die Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  der Abspaltung des monodentalen Liganden eingesetzt wird. Damit ergibt sich Gleichung (74). Der Wert von  $4/3$  für  $n$  folgt aus den Überlegungen zuvor, dass nach der gleichen Zeit, in der ein einzähniger Ligand in der Hälfte aller Fälle abgespalten wurde, ein zweizähniger Ligand nur zu 25% abgespalten wurde, womit 75%, also  $3/4$  und entsprechend der  $\frac{4}{3}$ -te Teil verbleiben. Die Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  für den einzähnigen Liganden ent-

### 5.1 Grundsätzliche Überlegungen bezüglich der Kinetik von 1-1-Komplexen dreiwertiger Metallionen und ihrer Untersuchung mittels IC

---

spricht somit der Zeit  $t_{1/\frac{4}{3}=3/4}$ . Ab hier wird für  $t_{1/n}$ -Werte eine gewisse Anzahl an , angefügt, um die Zähnnigkeit des gerade betrachteten Liganden zu verdeutlichen.

$$t''_{1/\frac{4}{3}} = t''_{3/4} = \tau'_{1/2} = \frac{\ln\left(\frac{4}{3}\right)}{k_2} \Leftrightarrow k_2 = \frac{\ln\left(\frac{4}{3}\right)}{\tau'_{1/2}} \quad (74)$$

Diese Beschreibung für  $k_2$  lässt sich mithilfe von Gleichung (52) auf  $k_1$  zurückführen, indem  $\tau'_{1/2}$  durch  $\frac{\ln(2)}{k_1}$  ersetzt wird, wie in Gleichung (75) geschehen ist.

$$k_2 = \frac{\ln\left(\frac{4}{3}\right)}{\tau'_{1/2}} = \frac{\ln\left(\frac{4}{3}\right)}{\frac{\ln(2)}{k_1}} = k_1 \cdot \frac{\ln\left(\frac{4}{3}\right)}{\ln(2)} \approx k_1 \cdot 0,415 \quad (75)$$

Analog dazu lässt sich die Halbwertszeit  $\tau''_{1/2}$  der Abspaltung des zweizähnnigen Liganden beschreiben, wenn Gleichung (52) mit dem eben ermittelten  $k_2$  verwendet wird. Auch hier kann  $\tau''_{1/2}$  auf  $\tau'_{1/2}$  zurückgeführt werden. Beides ist in Gleichung (76) zu sehen.

$$\tau''_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_2} = \frac{\ln(2)}{\frac{\ln\left(\frac{4}{3}\right)}{\tau'_{1/2}}} = \tau'_{1/2} \cdot \frac{\ln(2)}{\ln\left(\frac{4}{3}\right)} \approx \tau'_{1/2} \cdot 2,409 \quad (76)$$

Entsprechende Gleichungen lassen sich dann auch für drei- und vierzähnnige Liganden aufstellen, was in den Gleichungen (77) - (80) erfolgt ist.

$$k_3 = \frac{\ln\left(\frac{8}{7}\right)}{\tau'_{1/2}} = \frac{\ln\left(\frac{8}{7}\right)}{\frac{\ln(2)}{k_1}} = k_1 \cdot \frac{\ln\left(\frac{8}{7}\right)}{\ln(2)} \approx k_1 \cdot 0,193 \quad (77)$$

$$\tau'''_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_3} = \frac{\ln(2)}{\frac{\ln\left(\frac{8}{7}\right)}{\tau'_{1/2}}} = \tau'_{1/2} \cdot \frac{\ln(2)}{\ln\left(\frac{8}{7}\right)} \approx \tau'_{1/2} \cdot 5,191 \quad (78)$$

$$k_4 = \frac{\ln\left(\frac{16}{15}\right)}{\tau'_{1/2}} = \frac{\ln\left(\frac{16}{15}\right)}{\frac{\ln(2)}{k_1}} = k_1 \cdot \frac{\ln\left(\frac{16}{15}\right)}{\ln(2)} \approx k_1 \cdot 0,093 \quad (79)$$

$$\tau''''_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_4} = \frac{\ln(2)}{\frac{\ln\left(\frac{16}{15}\right)}{\tau'_{1/2}}} = \tau'_{1/2} \cdot \frac{\ln(2)}{\ln\left(\frac{16}{15}\right)} \approx \tau'_{1/2} \cdot 10,74 \quad (80)$$

Um diese Gleichungen zu verdeutlichen, sind in Tabelle 1 die grundlegenden Abhängigkeiten nochmals aufgelistet und auf die Ligandenaustauschkinetik von  $\text{Al}^{3+}$  angewendet worden. Dabei wurde von Liganden ausgegangen, deren koordinative Bindung zum Zentralteilchen immer der Bindung des Aqua-Liganden entspricht, welcher den Fall für  $Z = 1$  darstellt.

**Tabelle 1:** Beispielhafte Berechnung der kinetischen Parameter für Komplexe mit Liganden unterschiedlicher Zähnnigkeit.

Zähnnigkeit $Z$	$k_Z/k_1$	$k / s^{-1}$	$\tau_{1/2}^Z/\tau'_{1/2}$	$\tau_{1/2} / s$
1	1	1,29	1	0,54
2	0,415	0,53	2,409	1,31
3	0,193	0,25	5,191	2,77
4	0,093	0,12	10,74	5,78

Diese einfache Betrachtung zeigt, dass sich die Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit der Zunahme der Zähnnigkeit um 1 mehr als halbiert, während sich die Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  ungefähr verdoppelt. Dies ist eine erste Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Zähnnigkeit und Kinetik der Komplexdesintegration, die allerdings gewisse Sachverhalte vernachlässigt. Sie geht davon aus, dass ein Bindungsbruch für eine Koordinationsstelle irreversibel stattfindet. Für einzähnige Liganden ist das wahrscheinlich hinreichend gegeben, da ein Ligandenaustausch erfolgt, aber für mehrzähnige Liganden kann die Wiederausbildung der koordinativen Bindung erfolgen, da die räumliche Nähe zwischen Zentralteilchen und Ligand aufgrund der anderen Bindungen noch gegeben ist. Die hier erhaltenen Ergebnisse stellen somit eine Obergrenze für die Kinetik des Komplexzerfalls dar. Die eigentliche Anzahl an erfolgreichen Zerfallsreaktionen für mehrzähnige Komplexbildner dürfte bedeutend niedriger, das  $k_Z/k_1$ -Verhältnis deutlich kleiner und das  $\tau_{1/2}^Z/\tau'_{1/2}$ -Verhältnis viel größer sein. Diese Werte stellen nur Maximal- bzw. Minimalwerte da.

Um die Wiederausbildung einer koordinativen Bindung zu berücksichtigen, soll hier ein Modell entwickelt werden, dass zum Teil auf die EYRING-Theorie aufbaut. Diese Theorie des Übergangszustandes beschreibt auf molekularer Ebene die Reaktionsdynamik einer Reaktion, in deren Verlauf ein Übergangszustand zu

## 5.1 Grundsätzliche Überlegungen bezüglich der Kinetik von 1-1-Komplexen dreiwertiger Metallionen und ihrer Untersuchung mittels IC

---

überwinden ist.<sup>[151]</sup> Für Ligandenaustauschprozesse bei oktaedrisch koordinierten Zentralteilchen ist das hinreichend gegeben<sup>[140,141]</sup>. Ebenfalls ist es für qualitative Beschreibungen möglich die EYRING-Theorie auf Reaktionen in Lösungen zu übertragen.<sup>[152]</sup> Als Kritikpunkt der vorherigen Überlegungen war die unendliche Lebensdauer des Übergangszustands genannt worden, der eintritt, wenn eine der Bindungen von einem mehrzähligen Liganden zum Zentralteilchen gebrochen worden ist. Die EYRING-Theorie quantifiziert die Lebensdauer eines Übergangszustandes auf ca.  $10^{-13}$  s, unabhängig von der Art der beteiligten Reaktionspartner. Wenn angenommen wird, dass für einen einzähligen Liganden jeder Übergangszustand zum Zerfall führt, so sollte die Anzahl der Übergangszustände ungefähr der Austauschrate des Liganden entsprechen. Für den Austausch eines Aqua-Liganden an  $\text{Gd}^{3+}$  ist  $k = 8,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Wird nun angenommen, dass sich  $k$  und die Anzahl  $N^\ddagger$  der Übergangszustände pro Zeiteinheit entsprechen, so kann die Wahrscheinlichkeit  $P^\ddagger$  berechnet werden, dass sich eine koordinative Bindung genau zu einem bestimmten Zeitpunkt im Übergangszustand befindet, indem die Lebensdauer des Übergangszustandes  $\Delta t^\ddagger$  mit  $N^\ddagger$  multipliziert wird (Gleichung (81)).

$$P_1^\ddagger = \Delta t^\ddagger \cdot N^\ddagger \quad (81)$$

Dies ergibt für das Beispiel des Gadolinium-Komplexes folgende, in Gleichung (82) gezeigte Wahrscheinlichkeit  $P^\ddagger(\text{Gd}^{3+})$ :

$$P_1^\ddagger(\text{Gd}^{3+}) = \Delta t^\ddagger \cdot N^\ddagger(\text{Gd}^{3+}) = 10^{-13} \text{ s} \cdot 8,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} = 8,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{s}}{\text{s}} \quad (82)$$

Dies bedeutet anschaulich, dass sich etwas weniger als 0,01% aller koordinativen Bindungen in Gadolinium-Aqua-Komplexen zu einem bestimmten Zeitpunkt im Übergangszustand hin zum Komplexzerfall befinden.

Kommt nun eine zweite, bzw. dritte oder vierte koordinative Bindung zwischen Ligand und Zentralteilchen hinzu, so entspricht die Wahrscheinlichkeit, dass alle Bindungen gleichzeitig sich im Übergangszustand befinden, der Wahrscheinlichkeit  $P_1^\ddagger$  potenziert mit der Zähligkeit  $Z$  des Liganden, wie in Gleichung (83) zu sehen ist.

$$P_Z^\ddagger = (P_1^\ddagger)^Z \quad (83)$$

Um jetzt den Übergang von den literaturbekannten Werten für  $k$  zu den analogen mehrzähligen Komplexen zu vollführen, kann auf eine Schlussfolgerung aus Gleichung (83) zurückgegriffen werden. Die Wahrscheinlichkeit eines Zerfalls eines Komplexes mit  $Z$  Zähnen ist  $P_1^\ddagger$  mal wahrscheinlicher als der Zerfall eines Komplexes mit  $Z + 1$  Zähnen. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_Z$  auf Basis der bekannten Werte für  $k_1$  wird auf Gleichung (73) zurückgegriffen. Nach der Halbwertszeit  $\tau'_{1/2}$  des Komplexzerfalls im einzähligen Fall sind noch mehr als 99,99% des zweizähligen Komplexes erhalten. Dieser  $1/n$ -te Anteil kann nach Gleichung (84) aus der Wahrscheinlichkeit  $P_1^\ddagger$  berechnet werden.

$$1/n_Z = 1 - \left(1 \cdot (P_1^\ddagger)^{(Z-1)}\right) \quad (84)$$

Für einen zweizähligen Liganden am Gadolinium-Zentralteilchen ergeben sich also folgende Werte für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  des Komplexzerfalls und dessen Halbwertszeit  $\tau''_{1/2}$  (Gleichungen (85) und (86)).

$$k_2(\text{Gd}^{3+}) = k_1 \cdot \frac{\ln(n_2)}{\ln(2)} = k_1 \cdot \frac{\ln(1,000083)}{\ln(2)} = 9,939 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \quad (85)$$

$$\tau''_{1/2}(\text{Gd}^{3+}) = \frac{\ln(2)}{k_2} = 6,97 \cdot 10^{-6} \text{ s} \quad (86)$$

Analog zu dieser Berechnung können für einige der in dieser Arbeit verwendeten Metallionen die Geschwindigkeitskonstanten des Komplexzerfalls und die entsprechenden Halbwertszeiten aus den Austauschraten der Aqua-Liganden berechnet werden. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zu sehen.

## 5.1 Grundsätzliche Überlegungen bezüglich der Kinetik von 1-1-Komplexen dreiwertiger Metallionen und ihrer Untersuchung mittels IC

---

**Tabelle 2:** Beispielhafte Berechnung der Geschwindigkeitskonstante des Komplexzerfalls in Abhängigkeit der Zähigkeit unter Berücksichtigung der Reversibilität des Übergangszustandes.

$M^{3+}$	$k_1 / s^{-1}$	$k_2 / s^{-1}$	$k_3 / s^{-1}$	$k_4 / s^{-1}$
Cr	$2,40 \cdot 10^{-6}$	$\approx 0$	$\approx 0$	$\approx 0$
Al	1,29	$2,40 \cdot 10^{-13}$	$\approx 0$	$\approx 0$
Fe	$1,60 \cdot 10^2$	$3,69 \cdot 10^{-9}$	$\approx 0$	$\approx 0$
Ga	$4,00 \cdot 10^2$	$2,31 \cdot 10^{-8}$	$\approx 0$	$\approx 0$
In	$1,20 \cdot 10^6$	$2,08 \cdot 10^{-1}$	$2,50 \cdot 10^{-8}$	$\approx 0$
Yb	$5,00 \cdot 10^7$	$3,61 \cdot 10^2$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$\approx 0$
Ho	$2,40 \cdot 10^8$	$8,31 \cdot 10^3$	$1,99 \cdot 10^{-1}$	$4,77 \cdot 10^{-6}$
Dy	$4,34 \cdot 10^8$	$2,72 \cdot 10^4$	1,18	$5,12 \cdot 10^{-5}$
Gd	$8,30 \cdot 10^8$	$9,94 \cdot 10^4$	8,25	$6,85 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 3:** Beispielhafte Berechnung der Halbwertszeit des Komplexzerfalls in Abhängigkeit der Zähigkeit unter Berücksichtigung der Reversibilität des Übergangszustandes.

$M^{3+}$	$\tau'_{1/2} / s$	$\tau''_{1/2} / s$	$\tau'''_{1/2} / s$	$\tau''''_{1/2} / s$
Cr	$2,89 \cdot 10^5$			
Al	$5,37 \cdot 10^{-1}$	$2,89 \cdot 10^{12}$		
Fe	$4,33 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^8$		
Ga	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^7$		
In	$5,78 \cdot 10^{-7}$	3,34	$2,77 \cdot 10^7$	
Yb	$1,39 \cdot 10^{-8}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$3,84 \cdot 10^2$	
Ho	$2,89 \cdot 10^{-9}$	$8,34 \cdot 10^{-5}$	3,48	$1,45 \cdot 10^5$
Dy	$1,60 \cdot 10^{-9}$	$2,55 \cdot 10^{-5}$	$5,88 \cdot 10^{-1}$	$1,35 \cdot 10^4$
Gd	$8,35 \cdot 10^{-10}$	$6,97 \cdot 10^{-6}$	$8,40 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^4$

Die in Tabelle 2 mit  $\approx 0$  ausgefüllten Felder, geben eine Geschwindigkeitskonstante  $k$  wider, die sehr klein ist, und dementsprechend mit einer sehr großen Halbwertszeit einhergeht. Diese Komplexe sind auf der Zeitskala der Ionenaustauschchromatographie als inert anzusehen.

Der grundsätzliche Trend für die Entwicklung der Kinetik des Komplexzerfalls, der schon in der vorherigen Berechnung gesehen wurde, bleibt erhalten. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  nimmt innerhalb eines Elementes hin zu höheren Werten für die Zähnigkeit  $Z$  ab. Diese Zunahme ist aber nicht mehr nur abhängig von der Zähnigkeit, sondern auch von der grundlegenden Ligandenaustauschkinetik des Metallions, was durch das Einbringen der Lebensdauer des Übergangszustandes relativ zur Geschwindigkeitskonstante des Aqua-Liganden-Austauschs gewährleistet wird. Je inerter ein Metallion für einzähnige Liganden ist, desto inerter werden auch die mehrzähnigen Komplexe, während bei den Metallionen, die labilere Komplexe mit einzähnigen Liganden bilden, auch die mehrzähnigen Komplexe sich weniger stark in Richtung inert entwickeln. Das Verhältnis von Aqua-Liganden-Austauschrate eines Metallions, eine elementspezifische Größe, zu Lebensdauer des Übergangszustands, eine Konstante für alle Komplexe, gibt so zu sagen die Schrittgröße an, mit der sich die Komplexe mit steigender Zähnigkeit in Richtung Inertheit verändern. Es muss allerdings gesagt werden, dass dieses immer noch sehr einfache Modell einigen schwerwiegenden Einschränkungen unterliegt, auch wenn es eine differenziertere Beschreibung zulässt als das vorherige Modell. Die Grundannahme, dass alle koordinativen Bindungen gleich und voneinander unabhängig sind, lässt sich in der Realität von keinem Modellsystem erfüllen. Es lassen sich schwerlich zwei Komplexbildner finden, deren Bindungsstärke zum Zentralteilchen bei unterschiedlicher Zähnigkeit gleich ist. Ebenso führt das kurzzeitige Aufbrechen einer Bindung zwischen Ligand und Metallion zu einer Veränderung der verbleibenden Bindungen. Auch hat das hier verwendete Rechenmodell die Aqua-Liganden-Austauschraten als Grundlage der Berechnung. Eine quantitative Übertragung der Eigenschaften der koordinativen Bindung zwischen Metallion und Sauerstoffatom im Wassermolekül auf die Bindung zwischen Metallion und Carboxylfunktion eines Komplexbildners ist nur eingeschränkt möglich. Trotzdem soll dieses Modell verwendet werden, um abschätzen zu können, ob ein Komplex inert genug ist, um mittels Ionenaustauschchromatographie untersucht werden zu können.

## 5.2 Theoretische Betrachtung des Einflusses der Flussrate auf die effektive Kinetik des Komplexzerfalls

---

In Abbildung 14 wurde aufgezeigt, dass Ligandenaustauschkinetiken im Bereich von  $k = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bis  $10^0 \text{ s}^{-1}$  auf der selben Zeitskala liegen, wie die Chromatographie. Alle 1-1-Komplexe mit einer Ligandenaustauschkinetik, die langsamer ist als der angegebene Bereich, sollten mit IC untersucht werden können. Dies sind alle Komplexe des Chroms, die mehrzähligen Komplexe von Aluminium, Eisen und Gallium, und zusätzlich die dreizähligen Komplexe von Indium und die vierzähligen von Indium und den Lanthaniden. Diese Vorhersagen sollen dann mit den erhaltenen Ergebnissen verglichen und gegebenenfalls Korrekturen vorgenommen werden. Hier sind schon im Vergleich mit der Literatur (siehe Abschnitt 3) die ersten Abweichungen zu erkennen. Der  $[\text{AlF}]^{2+}$ -Komplex, ist als inert auf der chromatographischen Zeitskala bekannt, während diese Berechnungen hier ihn als labil beschreiben. Anscheinend ist hier eine Verschiebung der Grenze zwischen inert und labil für 1-1-Komplexe einzähliger Liganden, in diesem Fall  $\text{F}^-$ , gegenüber den Aqua-Komplexen vorzunehmen, was alleine aufgrund der elektrostatischen Unterschiede zwischen einem Fluorido- und einem Aqua-Liganden nicht überraschend ist.

## 5.2 Theoretische Betrachtung des Einflusses der Flussrate auf die effektive Kinetik des Komplexzerfalls

Nach den Überlegungen im vorherigen Abschnitt, welche Komplexe potentiell labil sein sollte, soll in diesem Abschnitt der Einfluss der Flussrate  $f$  auf die beobachtete Zerfallskinetik betrachtet werden. Kommt es auf der chromatographischen Säule zu einem Komplexzerfall, so kann prinzipiell die Rückreaktion, also die Komplexbildung, erfolgen bis das Metallion und der Ligand räumlich voneinander getrennt werden. Somit muss neben der Betrachtung über die klassische Kinetik des Komplexzerfalls auch noch die Geschwindigkeit der räumlichen Trennung berücksichtigt werden. Am Schluss dieser theoretischen Überlegungen soll der Einfluss der Flussrate  $f$  auf die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Komplexzerfallsreaktion und auf die Konzentration des Komplexes zum Zeitpunkt der Elution  $c_t$  erkannt und qualitativ beschrieben sein. Dazu werden die beiden Einzeleinflüsse, also die reine Zerfallskinetik und die räumliche Trennung, separat betrachtet, wobei nur der jeweils ausgewählte Parameter für die Kinetik entscheidend sein soll.

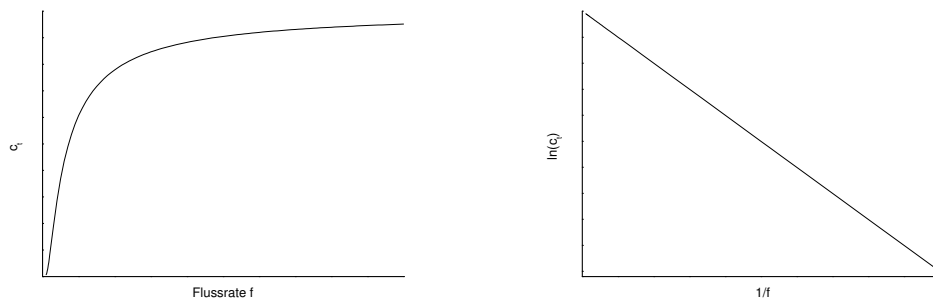


Zunächst wird die kinetische Seite dieses Problems analysiert. Für eine Zerfallsreaktion, die einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz erster Ordnung gehorcht, ist der zeitliche Verlauf der Konzentration des zerfallenden Komplexes in Abbildung 15 dargestellt.



**Abbildung 15:** Zeitabhängiges Konzentrationsprofil für eine Zerfallsreaktion 1. Geschwindigkeitsordnung.

Die zeitabhängige Konzentration  $c_t$  ist hier proportional zu  $e^{-t}$ , wie in Gleichung (51) zu sehen ist. Erfolgt hier eine Transformation der x-Achse in Abbildung 15 von der Zeitdimension in die Flussrate, so kann folgende Auftragung von  $c_t$  gegen die Flussrate  $f$  erhalten werden, die in Abbildung 16 zusammen mit der linearisierten Version zu sehen ist.



**Abbildung 16:** Kinetische Abhängigkeit der zeitabhängigen Konzentration von der Flussrate.

Diese Transformation kann erfolgen, da die Zeit  $t$  proportional zum Kehrwert der Flussrate  $f$  ist. Somit ist  $\ln(c_t)$  proportional zu  $1/f$ . Diese Abhängigkeit gilt sowohl für eine Retentionszeit, als auch für ein Retentionsvolumen, wobei sich die

## 5.2 Theoretische Betrachtung des Einflusses der Flussrate auf die effektive Kinetik des Komplexzerfalls

---

absoluten Werte in beiden Fällen unterscheiden.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist für eine rein kinetische Betrachtung unabhängig von der Flussrate. Dies ist in Abbildung 17 dargestellt.



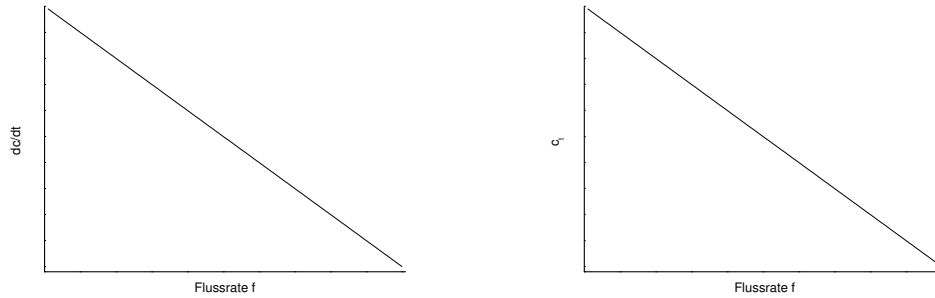
**Abbildung 17:** Kinetische Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Flussrate.

Die Unabhängigkeit von  $k$  bezüglich der Flussrate wird erst in Frage gestellt, wenn deren Einfluss auf mögliche Rückreaktionen betrachtet wird. Die Abbildungen 16 und 17 zeigen also, wie die zeitabhängige Konzentration des zerfallenden Komplexes  $c_t$  und die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion von der Flussrate abhängig sind.

Ähnlich Zusammenhänge sollen auch für den Einfluss der räumlichen Trennung der Zerfallsprodukte von der Flussrate gefunden werden. Dafür wird angenommen, dass die Zerfallsreaktion und die Komplexneubildung zeitlich so ablaufen, dass erst die räumliche Trennung einen erfolgreichen Zerfall ermöglicht. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  ist somit proportional abhängig von der Flussrate  $f$ . Da  $v$  der Änderung der Komplexkonzentration mit der Zeit  $\frac{dc}{dt}$  entspricht (Gleichung (50)), ist auch diese Größe von  $f$  abhängig, wie in Abbildung 18 zu sehen ist.

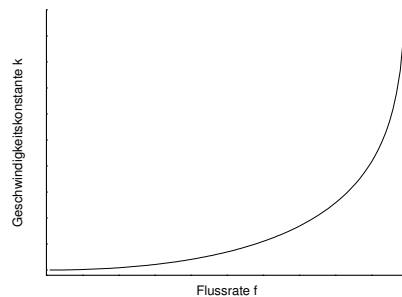
Mit zunehmender Flussrate wird die räumliche Trennung der Zerfallsprodukte schneller gewährleistet, was zu einer stärkeren Unterdrückung der Komplexneubildung und somit einer stärkeren Abnahme von  $c_t$  führt, was ebenfalls in Abbildung 18 dargestellt ist. Diese beiden Auftragungen sind hier aufgrund der nicht quantifizierten Achsen gleich, unterscheiden sich aber in den absoluten Werten und Einheiten der Achsen.

Nach Gleichung (51) kann Abbildung 18 (rechts) in die Abhängigkeit der Ge-



**Abbildung 18:** Abhängigkeit von  $dc/dt$  (links) und  $c_t$  (rechts) von der Flussrate  $f$  nur bezüglich der räumlichen Trennung.

schwindigkeitskonstante  $k$  von der durch die Flussrate induzierten räumlichen Trennung überführt werden. Dies führt zu Abbildung 19. Diese Abbildung gilt in der hier aufgeführten Herleitung erst einmal nur für eine Zeit  $t$ , aber es lässt sich ein qualitativ gleicher Ausdruck für ein Retentionsvolumen formulieren.

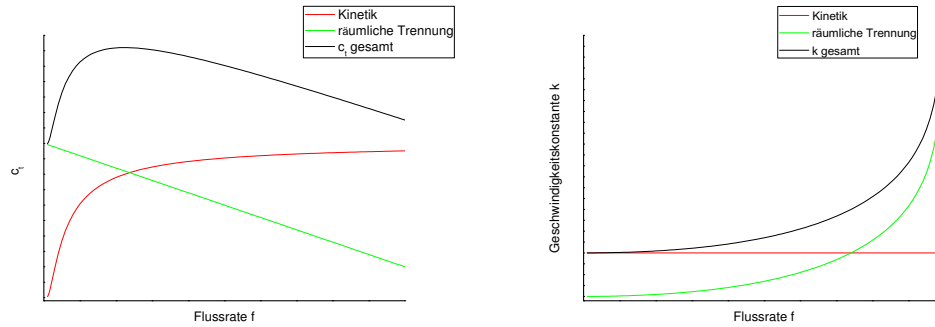


**Abbildung 19:** Abhängigkeit von  $k$  von der durch die Flussrate  $f$  induzierten räumlichen Trennung.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist somit exponentiell von der Flussrate bezüglich der räumlichen Trennung abhängig.

Werden nun die beiden Einflussgrößen, klassische Kinetik und räumliche Trennung kombiniert, so werden folgende Darstellungen in Abbildung 20 für  $c_t$  und  $k$  in Abhängigkeit von der Flussrate  $f$  erhalten.

Für  $k$  ergibt sich ein Anstieg mit der Flussrate, der aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs zwischen  $k$  und der Zeit  $t$  und wiederum dessen antiproportio-



**Abbildung 20:** Gesamtabhängigkeit von  $c_t$  (links) und  $k$  (rechts) von der Flussrate  $f$  hervorgerufen durch klassische Kinetik und räumliche Trennung der Zerfallsprodukte.

naler Abhängigkeit von  $f$  zu erklären ist. Mit steigender Flussrate steigt auch der erhaltene Wert für  $k$ . Die Abhängigkeit von  $c_t$  von  $f$  für einen Komplexzerfall während einer chromatographischen Trennung, zeigt einen Verlauf, der stark von der Größe der beiden Einflussfaktoren abhängig ist, die hier so gewählt sind, dass die Effekte in der Abbildung deutlich zu erkennen sind. Für sehr kleine Flussraten steigt  $c_t$  mit  $f$ , durchläuft dann ein Maximum und nimmt zu sehr großen Werten für  $f$  ab. In welchem Bereich dieser Auftragung sich eine experimentell durchgeführte Flussratenvariation befindet, kann nicht abgeschätzt werden. Allerdings zeigen diese Überlegungen, dass eine Erhöhung der Flussrate immer mit einem Anstieg von  $k$  einhergehen sollte, während die Richtung der Änderung von  $c_t$  nicht direkt abgeschätzt werden kann. Auch ist, zusätzlich zu Abbildung 20, zu erwarten, dass für nahezu unendlich große Flussraten die Geschwindigkeitskonstante  $k$  einem Maximalwert entgegenstrebt, der dann erreicht wird, wenn die räumliche Trennung der Zerfallsprodukte instantan nach dem Zerfall erfolgt. Dieser Sachverhalt ist in der graphischen Darstellung nicht berücksichtigt. Hier kann ebenfalls nicht abgeschätzt werden, ab welcher Flussrate sich dieses Plateau ungefähr ausbildet.

### 5.3 Simulation und Auswertung der Speziesdesintegration

In diesem Abschnitt soll zusammenfassend die Simulation erläutert werden, die im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet wird, um aus Chromatogrammen kinetisch

weniger inerter Komplexe thermodynamische und kinetische Informationen über die betrachtete Modelllösung zu erhalten. Die Grundlagen dieser Simulation wurden in einer früheren Arbeit gelegt<sup>[6]</sup>. Eine Bedienungsanleitung für die Anpassung der Simulation ist in Abschnitt 5.3.1 und die Erläuterung der Weiterentwicklung in Abschnitt 5.3.2 zu finden.

Die Simulation bildet zunächst die Speziesdesintegration auf der Trennsäule räumlich und zeitlich aufgelöst nach, während peakverbreitende Effekte außer Acht gelassen werden. Die so erhaltene Auftragung der Retentionszeiten der Analyten gegen die Zeit wird als kinetisches Chromatogramm bezeichnet. Die Peakverbreiterung wird nachträglich mathematisch hinzugefügt.

Die Simulation des Spezieszerfalls erfolgt inkrementell. Deswegen wird für jeden Analyten  $i$  die Reaktionszeit  $t_{Rkt,i}$  bestimmt, indem von der Retentionszeit die Systemtotzeit abgezogen wird, wie in Gleichung (87) zu sehen ist.

$$t_{Rkt,i} = t_{R,i} - t_{0, Sys} \quad (87)$$

Die Reaktionszeit  $t_{Rkt,i}$  ist die Zeit, die ein Analyt braucht, um vom Einlass der Säule zu deren Ende zu kommen, also auch die Zeit, in der ein Komplexzerfall zur Speziesdesintegration führen kann. Um für einen Analyten die lineare Wanderungsgeschwindigkeit  $v_i$  zu ermitteln, wird die Länge der Säule  $l$  durch die Reaktionszeit  $t_{Rkt,i}$  geteilt (Gleichung (88)).

$$v_i = \frac{l}{t_{Rkt,i}} \quad (88)$$

Für ein Zeitinkrement  $\Delta t$  kann mithilfe der Wanderungsgeschwindigkeit  $v_i$  die Wanderungsstrecke  $s_i$  für einen Analyten nach Gleichung (89) berechnet werden.

$$s_i = \Delta t \cdot v_i \quad (89)$$

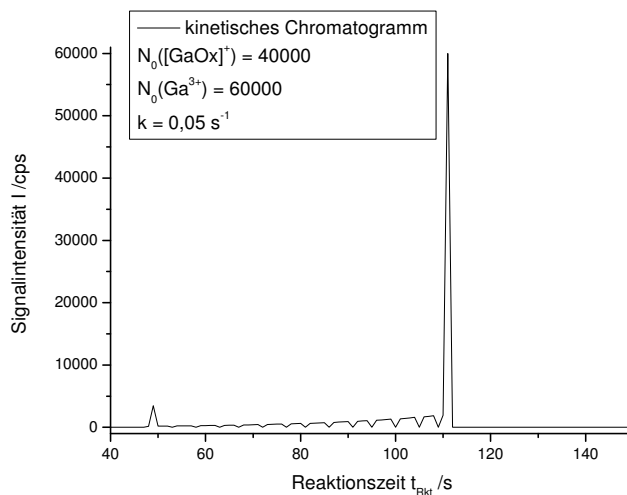
Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Simulation in 1 s-Schritten. Die Berechnung der zurückgelegten Wegstrecke wird solange fortgesetzt, bis die Säulenlänge  $l$  überschritten ist. Zu Beginn eines jeden Inkrements wird der Spezieszerfall für den Zeit-

### 5.3 Simulation und Auswertung der Speziesdesintegration

raum ermittelt, wie hier in Gleichung (90) für die verbleibende Menge an  $[\text{GaOx}]^+$  zu sehen ist.

$$[\text{GaOx}^+]_t = [\text{GaOx}^+]_0 \cdot e^{-k \cdot \Delta t} \quad (90)$$

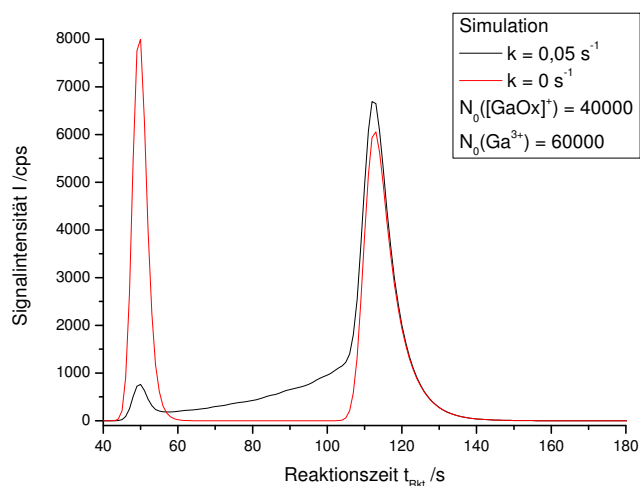
Dies ist die integrierte Form des Geschwindigkeit-Zeit-Gesetzes 1. Ordnung aus Gleichung (51), angewendet auf den Zerfall des Komplexes  $[\text{GaOx}]^+$  zu  $\text{Ga}^{3+}$  und  $\text{Ox}^{2-}$ . Wird nun  $[\text{GaOx}^+]_t$  von  $[\text{GaOx}^+]_0$  abgezogen, so wird die Menge an zerfallenden Komplexen in diesen Zeitintervall erhalten. Diese Subspezies, die als Galliumoxalato-Komplex auf der Trennsäule gestartet und jetzt einem Spezieszerfall unterworfen ist, bewegt sich ab diesem Zeitpunkt mit der Wanderungsgeschwindigkeit der freien Galliumionen fort, bis es die Säule verlässt. Zu jeder Spezies und Subspezies kann also eine Elutionszeit zugeordnet werden. Die eluierenden Spezies werden in Sekundenabschnitten sortiert und die Auftragung der Anzahl an Spezies, die in einem Zeitinkrement eluieren, gegen die Zeit, ergibt das kinetische Chromatogramm. In Abbildung 21 ist ein Beispiel für ein kinetisches Chromatogramm mit einer Gesamtanzahl von 100000 Galliumionen, von denen 40000 als  $[\text{GaOx}]^+$  und 60000 als  $\text{Ga}^{3+}$  starten, bei einer Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktion von  $k = 0,05 \text{ s}^{-1}$  gezeigt.



**Abbildung 21:** *Beispiel für ein kinetisches Chromatogramm.*

Der diskontinuierliche Verlauf, besonders der Wanne, liegt in dem Einsortieren der Subspezies in die 1 s-Inkrementen begründet, bei welchem zum Teil mehr als eine

Subspezies pro Zeitinkrement gefunden wird. Auf jedes dieser 1 s-Inkmente wird eine EMG-Funktion angewendet, um die Peakverbreitung nachträglich hinzuzufügen. Dabei wird die Anzahl der eluierenden Spezies in dem jeweiligen Inkrement als Gesamtfläche der Funktion eingesetzt. Als Lage des Funktionsmaximums  $t_c$  der GAUSS-Funktion dient die Mitte des Inkrements. Zusätzlich müsste für jede EMG-Funktion noch individuell eine Standardabweichung  $\sigma$  und eine exponentielle Abklingzeit  $\tau$  angepasst werden. Um dies zu vereinfachen, werden nur für die beiden Elutionszeiten der Einzelsubstanzen, in diesem Fall  $\text{Ga}^{3+}$  und  $[\text{GaOx}]^+$ , die beiden Parameter in der Simulation angepasst und für das Inkrement verwendet, in dem die Elutionszeit liegt, während für alle anderen Inkremente und EMG-Funktionen der Mittelwert der beiden angepassten Parameter verwendet wird. In Abbildung 22 wurde die Peakverbreitung mathematisch zum kinetischen Chromatogramm aus Abbildung 21 hinzugefügt.



**Abbildung 22:** Simulierte Chromatogramme mit peakverbreiternden Effekten.

In Abbildung 22 ist zusätzlich zur Simulation mit einer Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls von  $k = 0,05 \text{ s}^{-1}$  auch der Fall mit  $k = 0 \text{ s}^{-1}$  dargestellt, wobei alle anderen Parameter beibehalten worden sind. Dieses Chromatogramm ohne Speziesdesintegration gibt dann die Speziesverteilung in Lösung vor der Trennung wieder.

Mit der hier beschriebenen Simulation lassen sich Chromatogramme, die eine

Überlagerung von chromatographischer Trennung und Komplexzerfall darstellen, thermodynamisch und kinetisch analysieren. Dazu sind neun Anpassungsparameter notwendig. Dies sind die Anfangskonzentrationen des Komplexes und seines Zerfallsproduktes, hier  $[\text{GaOx}]^+$  und  $\text{Ga}^{3+}$ , deren Retentionszeiten, die Standardabweichungen und exponentiellen Abklingzeiten der Peaks und die Zerfallsrate des Komplexes. Nach der Anpassung dieser Parameter, so dass die Simulation mit dem aufgenommenen Chromatogramm bestmöglich übereinstimmt, können aus den Anfangskonzentrationen die Speziesverteilung vor der chromatographischen Trennung und die Zerfallskinetik anhand der Geschwindigkeitskonstante  $k$  beschrieben werden.

Zwei wichtige Einschränkungen enthält das gezeigte Simulationsprogramm. Weitere Spezies außer dem Komplex oder dem freien Metallion können nicht betrachtet werden und die Rückreaktion des Komplexzerfalls, also die Komplexbildung, wird nicht berücksichtigt.

#### 5.3.1 Anleitung zur Anpassung der Speziesdesintegrations-Simulation an Messdaten

In diesem Abschnitt soll erklärt werden, wie eine Anpassung der Simulation des Komplexzerfalls während der chromatographischen Trennung an Messdaten erfolgen kann, und welche Voraussetzungen die Rohdaten erfüllen müssen. Außerdem sollen die Bestandteile der *Excel*-Simulation kurz erläutert werden.

Für die vorliegende Form der Simulation müssen die Rohdaten basislinienkorrigiert und auf eine Gesamtfläche von  $100.000 \text{ cps} \cdot \text{s}$  normiert sein. Außerdem muss exakt ein Messpunkt pro Sekunde aufgenommen werden und die Gesamtzahl der Messpunkte darf 900 nicht überschreiten. Ebenso sollte die Systemtotzeit für die verwendete Flussrate bekannt und die Zeitachse des Chromatogramms um diesen Betrag verschoben sein, sodass diese Achse der Reaktionszeit  $t_{Rkt}$ , also der Zeit, die ein Analyt nur auf der Säule verbracht hat, entspricht.

In Abbildung 23 ist die Hauptseite der *Excel*-Simulation gezeigt, von der aus die einzelnen Abschnitte der Simulations-Datei und die notwendigen Arbeitsschritte erläutert werden. Das hier gezeigte Beispiel ist eine kationenchromatographische Trennung einer GaOx-Modelllösung.



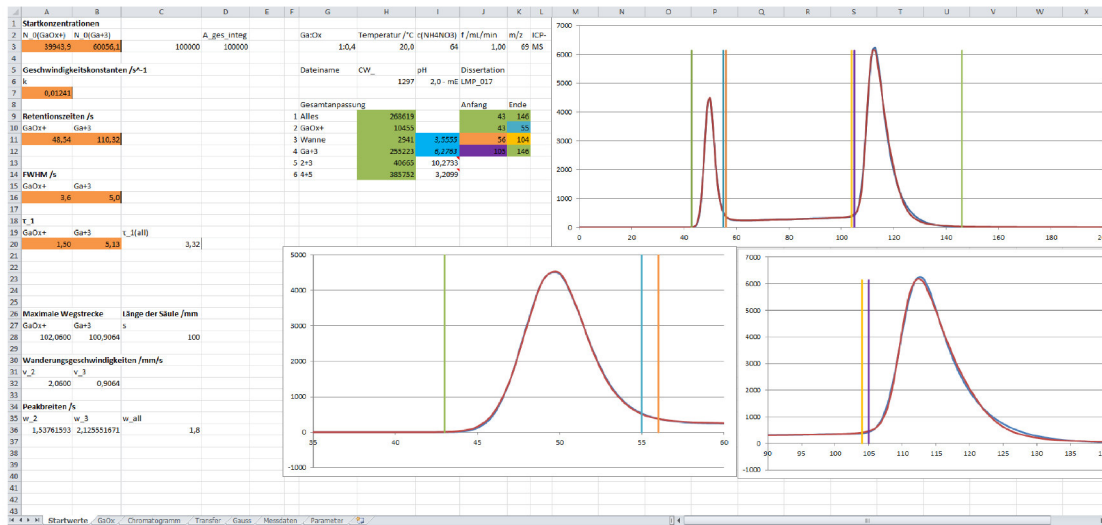


Abbildung 23: Hauptseite der Speziesdesintegrations-Simulation.

Die orange markierten Zellen in den Spalten A und B sind die Anpassungsparameter der Simulation. Diese sind, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, die Anfangskonzentrationen von  $[\text{GaOx}]^+$  (A3) und  $\text{Ga}^{3+}$  (B3), die Geschwindigkeitskonstante  $k$  des Zerfalls (A7), die Retentionszeiten der beiden Galliumspezies (A11 und B11), die Halbwertsbreiten der beiden Spezies-Peaks (A16 und B16) und die beiden Tailing-Parameter (A20 und B20). Diese neun Parameter dienen zur Anpassung der Simulation an Messdaten. Alle weiteren Größen, die im Verlauf der Simulation benötigt werden, werden automatisch berechnet. In Zelle C28 muss die Säulenlänge  $l$  eingetragen werden. Aus dieser werden die maximalen Wegstrecken der beiden Spezies (A28 und B28) berechnet. Diese ergeben sich aus der Länge der Säule und der Wanderungstrecke pro Sekunde für die beiden Analyten. Überschreitet eine Subspezies in Verlauf der Simulation am Ende eines 1 s-Inkrementes diese Wanderungstrecke, so eluiert sie. Der Wert in Zelle C3 ergibt sich als Summe aus A3 und B3. Der *Excel-Solver* unterliegt der Nebenbedingung, dass diese Größe immer der Zelle D3 entspricht. D3 muss dabei dem Gesamtintegral der normierten Messdaten entsprechen. Damit wird sichergestellt, dass die Gesamtintegrale der normierten Messdaten und der Simulation übereinstimmen.

Die Zellen G3 bis L7 dienen der genaueren Charakterisierung der zugrundeliegenden Messung und gehen nicht in die Simulation ein. H9 bis H14 sind die möglichen Zielwerte der Anpassungsschritte, die im Verlauf der Anpassung minimiert werden

### 5.3 Simulation und Auswertung der Speziesdesintegration

sollen. Dabei nummerieren, bzw. beschreiben F9 bis G14 die jeweiligen Zellen und J9 bis K12 sind die Grenzen des Anpassungsbereiches in der Spalte H mit der selben Nummer. Die Werte in den J- und K-Zellen entsprechen der Reaktionszeit-Achse und eine Änderung derselben verschiebt auch den graphischen Marker in der gleichen Farbe wie die Zelle in den drei Abbildungen an die eingetragene Stelle. Die Zellen I11 bis I14 sind Hilfszellen, die der verbesserten Anpassung größerer Abschnitte des Chromatogramms auf einmal dienen. Auf die genaue Funktionsweise dieser Anpassung soll im Verlauf der Erklärung der eigentlichen Anpassung eingegangen werden.

Die drei Abbildungen sind dafür gedacht, dass die obere einen Überblick über einen Großteil des Chromatogramms zeigt, während die beiden unteren jeweils einen der Peak genauer darstellen. Die Einstellung des angezeigten Bereichs erfolgt manuell. Im unteren Bereich des Bildschirms in Abbildung 23 sind die weiteren Blätter der Simulations-Datei zu sehen, die nacheinander durchgegangen und erläutert werden sollen.

In Abbildung 24 ist ein Teil des Arbeitsblattes „GaOx“ dargestellt. Spalte A stellt

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2	<b>Zeit</b>	<b>N</b>	<b><math>\Delta N</math></b>	<b>Strecke /mm Ret-t</b>				
3		0	39943,9					
4	1	39451,3	492,6	2,06	109,05		40	
5	2	38964,8	486,5	4,12	107,78		41	0,0
6	3	38484,3	480,5	6,18	106,50		42	0,0
7	4	38009,7	474,6	8,24	105,23		43	0,0
8	5	37540,9	468,7	10,30	103,96		44	0,0
9	6	37077,9	463,0	12,36	102,69		45	0,0
10	7	36620,7	457,3	14,42	101,41		46	0,0
11	8	36169,1	451,6	16,48	100,14		47	0,0
12	9	35723,0	446,0	18,54	98,87		48	271,5
13	10	35282,5	440,5	20,60	97,60		49	0,0
14	11	34847,4	435,1	22,66	96,32		50	274,9
15	12	34417,6	429,7	24,72	95,05		51	278,4
16	13	33993,2	424,4	26,78	93,78		52	281,8
17	14	33574,0	419,2	28,84	92,50		53	0,0
18	15	33159,9	414,0	30,90	91,23		54	285,3
19	16	32751,0	408,9	32,96	89,96		55	288,9
20	17	32347,1	403,9	35,02	88,69		56	292,5
21	18	31948,2	398,9	37,08	87,41		57	296,2
22	19	31554,2	394,0	39,14	86,14		58	0,0
23	20	31165,1	389,1	41,20	84,87		59	299,9

**Abbildung 24:** „GaOx“-Arbeitsblatt der Speziesdesintegrations-Simulation.

die  $t_{Rkt}$ -Achse dar, aus der die Stoffmenge  $N$  in Spalte B nach Gleichung (51) aus der Anfangsstoffmenge aus dem Arbeitsblatt „Startwerte“ in Zelle A3 berechnet wird.  $\Delta N$  in Spalte C ergibt sich aus der Differenz der korrespondierenden Zelle in Spalte B und der darüber liegenden und gibt an, welche Menge an Komplex in die-

sem Zeitinkrement zerfallen ist. Spalte D berechnet aus der Reaktionszeit und der Wanderungsgeschwindigkeit des Komplexes die Strecke, die bis zu dieser Zeit zurückgelegt wurde. Daraus wird in Spalte E ermittelt, zu welcher Retentionszeit die entsprechende Subspezies, die zu einer bestimmten Zeit zerfallen ist, eluiert, wenn sie den Rest der Strecke bis zum Ende der Säule mit der Wanderungsgeschwindigkeit des freien Metallions durchläuft. Die Spalten G und H sortieren die zerfallenen Komplexe nach ihrer Retentionszeit, die davon abhängig ist, nach welcher Wegstrecke der Zerfall erfolgt ist. Dieses Sortieren erfolgt nur bis zu einer Wanderungsstrecke in Spalte D, die kleiner ist als die maximale Wanderungsstrecke im Arbeitsblatt „Startwerte“ für den Komplex. Diese maximale Wanderungsstrecke ergibt sich aus der Addition der Säulenlänge und der Wanderungsstrecke pro Zeitinkrement. Dies trägt der simulationsbedingten Eigenart Rechnung, dass die Säulenlängen  $l$  von den simulierten Spezies nicht exakt am Ende eines Zeitinkrements erreicht wird, sondern überschritten wird. Die unzerfallenen Komplexe werden in diesem Arbeitsblatt nicht betrachtet. Deren Einordnung erfolgt erst im nächsten Arbeitsblatt.

Das Arbeitsblatt „Chromatogramm“ ist in Abbildung 25 zu sehen. Es dient zur

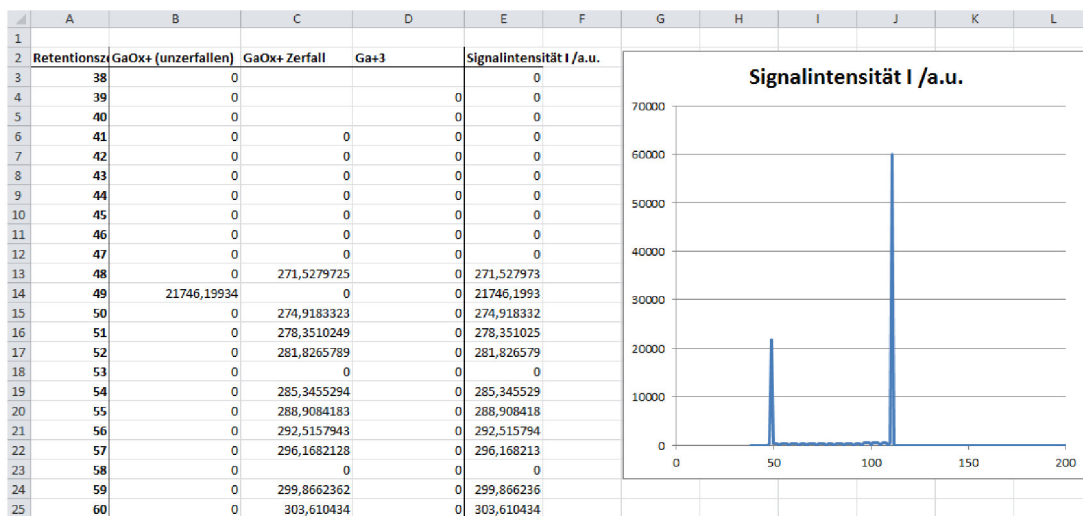


Abbildung 25: „Chromatogramm“-Arbeitsblatt der Speziesdesintegrations-Simulation.

Erstellung des kinetischen Chromatogramms. Dazu werden drei Einzelchromatogramme in den Spalten B bis D erzeugt und zum Gesamtchromatogramm (Spalte E) addiert, welche in der Darstellung rechts zu sehen ist. Spalte A ist die Reak-

### 5.3 Simulation und Auswertung der Speziesdesintegration

tionszeitachse. In Spalte B wird die Elution der  $[\text{GaOx}]^+$ -Komplexe simuliert, die nicht zerfallen. Dazu wird im Arbeitsblatt „GaOx“ in Spalte D, also der zurückgelegten Wegstrecke des Komplexes, der Wert gesucht, der gerade die Säulenlänge  $l$  überschritten hat, was dem Eluieren der Spezies entspricht. Für diesen Zeitpunkt wird die verbleibende Menge an  $[\text{GaOx}]^+$  aus der der Spalte B in „GaOx“ entnommen und im Arbeitsblatt „Chromatogramm“ bei der entsprechenden Reaktionszeit eingetragen. Die Spalte C stellt die während der Trennung zerfallenden Komplexe nach ihrer Retentions-/Reaktionszeit dar, die aus dem vorherigen Arbeitsblatt übernommen werden. In Spalte D wird die Retentionszeit von  $\text{Ga}^{3+}$  mit der Retentionszeitskala in Spalte A verglichen und die Anfangsmenge aus Zelle B3 auf dem Arbeitsblatt „Startwerte“ in das entsprechende Zeitinkrement eingetragen. Die Spalte E summiert diese drei Spalten dann auf und stellt in Verbindung mit Spalte A das kinetische Chromatogramm dar.

Das darauf folgende Arbeitsblatt „Transfer“ wird verwendet, um die senkrechte Darstellung der Werte der y-Achse des kinetischen Chromatogramms in eine waagrechte zu überführen, die für die Bearbeitung der Daten im Arbeitsblatt „Gauss“ notwendig ist. Dazu wird der *MTRANS*-Befehl verwendet.

Das nachträgliche Hinzufügen der peakverbreitenden Effekte zum kinetischen Chromatogramm erfolgt im Arbeitsblatt „Gauss“. Ein Ausschnitt von diesem ist in Abbildung 26 zu sehen. Auf jedes Einzelinkrement aus dem kinetischen Chro-

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
1	W	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	1,54	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83
2	r_1	3,32	3,32	3,32	3,32	3,32	3,32	3,32	3,32	3,32	3,32	3,32	1,50	3,32	3,32	3,32	3,32	3,32
3	t_R		38,50	39,50	40,50	41,50	42,50	43,50	44,50	45,50	46,50	47,50	48,54	49,50	50,50	51,50	52,50	53,50
4	Zeit	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,11E-146	6,66E-215	2,389E-159	9,389E-166	2,479E-172	0	6,17E-186
6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,370E-140	4,542E-206	6,725E-153	3,027E-159	1,011E-165	0	4,567E-179
7	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,268E-134	2,03E-197	1,123E-146	6,809E-153	3,064E-159	0	2,51E-172
8	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8,071E-129	5,946E-189	3,394E-140	1,137E-140	6,894E-153	0	1,024E-165
9	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,404E-123	1,142E-180	1,284E-134	1,411E-140	1,152E-146	0	3,103E-159
10	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,661E-117	1,436E-172	8,779E-129	1,3E-134	1,429E-140	0	6,98E-153
11	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,653E-112	1,185E-164	4,459E-123	8,889E-129	1,316E-134	0	1,166E-146
12	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,679E-107	6,403E-157	1,682E-117	4,515E-123	9E-129	0	1,446E-140
13	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,495E-101	2,268E-149	4,711E-112	1,703E-117	4,571E-123	0	1,332E-134
14	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,7156E-96	5,268E-142	9,8E-107	4,77E-112	1,724E-117	0	5,112E-129
15	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,462E-91	8,018E-135	1,514E-101	9,922E-107	4,83E-112	0	4,628E-123
16	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,2528E-87	8,001E-128	1,7371E-96	1,533E-101	1,005E-106	0	1,746E-117
17	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,3497E-82	5,233E-121	1,4802E-91	1,7587E-96	1,552E-101	0	4,89E-112
18	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,5188E-77	2,244E-114	9,3683E-87	1,4987E-91	1,7807E-96	0	1,017E-106
19	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,3398E-73	6,308E-108	4,404E-82	9,483E-87	1,5174E-91	0	1,571E-101
20	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7,5904E-69	1,162E-101	1,5378E-77	4,439E-82	9,6038E-87	0	1,8029E-96
21	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,0855E-64	1,4045E-95	3,3886E-73	1,557E-77	4,5147E-82	0	1,5364E-91
22	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,1553E-60	1,1126E-89	7,6852E-69	4,0384E-73	1,5764E-77	0	5,7237E-87
23	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9,128E-57	5,7794E-84	1,1E-64	7,7811E-69	4,0889E-73	0	4,571E-82
24	19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,3580E-53	1,9685E-78	1,1098E-60	1,1138E-64	7,8783E-69	0	1,5961E-77
25	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,3374E-49	4,397E-73	9,242E-57	1,1844E-60	1,1277E-64	0	4,1399E-73
26	21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7,769E-46	6,4408E-68	5,4254E-53	9,3574E-57	1,1997E-60	0	7,9767E-69
27	22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,8254E-42	6,1879E-63	2,3666E-49	5,4931E-53	9,4742E-57	0	1,1418E-64
28	23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,2685E-39	3,8994E-58	7,6715E-46	2,3961E-49	5,5617E-53	0	1,2141E-60
29	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,3505E-36	1,6119E-53	1,8481E-42	7,7673E-46	2,4261E-49	0	9,5925E-57
30	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,3049E-33	4,3713E-49	3,3093E-39	1,8712E-42	7,8642E-46	0	5,6311E-53

Abbildung 26: Ausschnitt des „Gauss“-Arbeitsblatts der Speziesdesintegrations-Simulation.

matogramm wird hier in jeweils einer Spalte eine EMG-Funktion angewendet. Die

Zeit in Zeile 4 korrespondiert somit mit dem Arbeitsblatt „Chromatogramm“. Die Zeitachse in Spalte A hingegen ist für die einzelnen EMG-Funktionen und die eigentliche Simulation, die sich aus der Summe aller EMGs ergibt, notwendig. Eine EMG-Funktion benötigt, wie in Abschnitt 4.4.2 erläutert, benötigt vier Eingabeparameter, die Fläche  $A$  der Funktion, die Standardabweichung  $\sigma$ , die Retentionszeit  $t_c$  und die Abklingzeit oder der Tailingparameter  $\tau$ . Die Fläche ergibt sich aus der Menge der eluierenden Spezies in dem jeweiligen Zeitinkrement im Arbeitsblatt „Transfer“, also dem kinetischen Chromatogramm. Die drei anderen Parameter werden in den Zeilen 1 bis 3 zur Verfügung gestellt. Wie schon im Abschnitt 5.3 erläutert, werden für die EMGs bei den Retentionszeiten des Komplexes und der Metallions eigene Werte für  $\sigma$  und  $\tau$  verwendet, während für alle anderen EMGs ein allgemeiner Wert verwendet wird. Die automatische Auswahl des entsprechenden Wertes von  $\sigma$  und  $\tau$  erfolgt in den Zeilen 1 und 2. Dazu wird jeweils überprüft, ob die Retentionszeit der beiden Spezies im entsprechenden 1 s-Zeitinkrement vor der Zeit in Zeile 4 liegt. Ist dies der Fall, wie in Spalte M zu sehen ist, so werden die Werte für  $\sigma$  und  $\tau$  der jeweiligen Spezies verwendet, während sonst der allgemeine Wert aus dem Arbeitsblatt „Startwerte“ benutzt wird. Für die Retentionszeit  $t_c$  der EMG-Funktionen erfolgt eine ähnliche Auswahl. Hier wird auch überprüft, ob die Retentionszeit der Spezies aus den Zellen A11 und B11 im Arbeitsblatt „Startwerte“ in dem 1 s-Zeitinkrement vor der Zeit in Zeile 4 liegt. Trifft dies zu, so wird diese Retentionszeit für die EMG verwendet. In allen anderen Fällen kommt die Mitte des 1 s-Inkrement zum Einsatz. Somit ergeben sich eine Vielzahl von EMG-Funktionen bis einschließlich zu dem Zeitinkrement, in dem die Retentionszeit des Metallions liegt. Diese werden alle aufsummiert und ergeben die eigentliche Simulation der Chromatogramms unter Berücksichtigung der Speziesdesintegration.

Der Vergleich von Simulation und Messdaten erfolgt im Arbeitsblatt „Messdaten“, welches in Abbildung 27 dargestellt ist. Spalte A ist die Retentionszeitskala. Diese beinhaltet auch negative Werte, da eine Verschiebung der x-Achsenwerte der Messdaten um die Systemtötzeit vorgenommen wird, um die eigentlich Reaktionszeit zu simulieren. In die Spalte B werden die basislinienkorrigierten und normierten Messdaten eingeladen, wobei die x-Achsenverschiebung aufgrund der Systemtötzeit durch entsprechende Verschiebung der Messdaten erfolgt. Spalte C



	A	B	C	D
1	-18			
2	-17			
3	-16			
4	-15			
5	-14			
6	-13			
7	-12			
8	-11			
9	-10			
10	-9			
11	-8			
12	-7			
13	-6	0,00483		
14	-5	7,42E-03		
15	-4	1,02E-03		
16	-3	-2,00E-05		
17	-2	1,88E-03		
18	-1	-7,81E-03		
19	0	-3,14E-03	1,1096E-146	9,8596E-06
20	1	-0,00227	1,3764E-140	5,1529E-06
21	2	-3,31E-03	1,2678E-134	1,0956E-05
22	3	4,31E-03	8,6712E-129	1,8576E-05
23	4	-4,87E-03	4,4042E-123	2,3717E-05
24	5	-2,62E-03	1,6612E-117	6,8644E-06
25	6	-4,52E-03	4,6531E-112	2,043E-05
26	7	-2,79E-03	9,6793E-107	7,7841E-06
27	8	-4,52E-03	1,4953E-101	2,043E-05
28	9	-2,62E-03	1,71564E-96	6,8644E-06
29	10	1,36E-03	1,46196E-91	1,8496E-06

**Abbildung 27:** Ausschnitt des „Messdaten“-Arbeitsblatts der Speziesdesintegrations-Simulation.

ist die Simulation des Chromatogramms mit Speziesdesintegration aus der Endsumme des Arbeitsblatts „Gauss“. Die Spalte D gibt die Abstandquadrate zwischen den Messdaten und der Simulation an. Diese, bzw. deren Summen in einem bestimmten Bereich sind die Zielwerte der Anpassung auf dem Arbeitsblatt „Startwerte“, die minimiert werden sollen.

Das Arbeitsblatt „Parameter“ ist abschließend eine Auflistung der wichtigsten Daten der Simulation in einer Zeile, um eine einfachere Übertragung in eine Liste verschiedener Simulationen zu ermöglichen. Dabei werden sowohl die genauere Charakterisierung der Messung, als auch die zur Rechnung benötigten Startwerte aus den entsprechenden Zellen übernommen.

Zur Anpassung einer Simulation an Messdaten werden diese zunächst im Arbeitsblatt „Messdaten“ eingeladen. Die weiteren Arbeitsschritte erfolgen im Arbeitsblatt „Startwerte“. Zunächst werden die experimentellen Parameter in den Zellen G3 bis L7 eingetragen und die Achsen der drei Darstellungen manuell angepasst. Dann werden die Grenzen der einzelnen Anpassungsbereiche in den Zellen J9 bis K12 festgelegt. Für den Fall eines Chromatogramms mit einem zerfallenden Kom-

plex und einem Signal des korrespondierenden Metallions ist eine Unterteilung in die beiden Peak-Bereiche und die dazwischenliegende Wanne sinnvoll. Damit ergeben sich automatisch die Zielwerte in den Zellen H9 bis H12 in den eingetragenen Grenzen, die auch graphisch in den Abbildungen dargestellt werden. Die darauf folgende Auswahl geeigneter Startparameter in den Zellen A3 bis B20 ist von großer Bedeutung für den Erfolg der Anpassung. Je besser diese den letztendlichen Werten entsprechen, desto schneller kann die Anpassung erfolgen. Bei vollkommen ungeeigneten Startwerten kann zum Teil die Anpassung mit den *Solver* nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Zunächst ist eine erste Anpassung über die Zielwerte in den Zellen H9 bis H12 zielführend. Dazu wird der *Solver* aufgerufen und das in Abbildung 28 gezeigte Menü erscheint. Hier sind im Feld *Ziel festlegen* der Zielwert und im Feld *Durch*

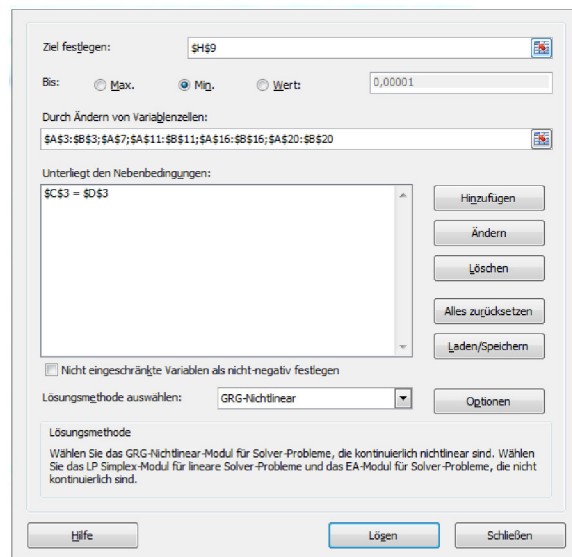


Abbildung 28: Excel Solver-Menü.

*Ändern von Variablenzellen* die anzupassenden Startwerte auszugewählen. In Abbildung 28 ist eine Anpassung innerhalb der äußeren Grenzen für alle Startwerte dargestellt. Die Nebenbedingung im Feld *Unterliegt den Nebenbedingungen* sorgt für die Beibehaltung des Gesamtintegrals von 100.000 Metallionen in der Simulation. Die verwendete Lösungsmethode ist *GRG-Nichtlinear* und der Zielwert soll minimiert werden. Die Nebenbedingung hat zur Folge, dass die Anpassung von nur einer Startkonzentration nicht möglich ist. Es müssen immer beide Konzen-

trationen in den Zellen A3 und B3 ausgewählt werden.

Nach der ersten Anpassung über die Zielwerte H9 bis H12 sollte eine grobe Übereinstimmung von Simulation und Messdaten erreicht sein. Allerdings ist eine genauere Anpassung zumeist nicht möglich, da die Verbesserung eines Abschnittes zumeist mit der Verschlechterung eines anderen einhergeht. Auch die Anpassung des gesamten Bereichs mit dem Zielwert in H9 führt häufig nicht zum Ziel, da dann die schlechter angepassten Bereiche auf Kosten der schon besseren bearbeitet werden. Um diese Anpassungsproblematiken zu umgehen, sind die Zielwerte H13 und H14 eingeführt worden. H13 ist für die zeitgleiche Anpassung des Komplex-Peaks und der Wanne gedacht. Dazu wird in Zelle I11 der Quotient aus den Zielwerten dieser beiden Einzelabschnitte in H10 und H11 gebildet, wobei automatisch der größere Zielwert durch den kleineren geteilt wird. Dieser Wert ist manuell in die Zelle I13 einzutragen und wird mit dem kleineren Zielwert multipliziert, bevor dieser zum größeren Zielwert hinzugerechnet wird. Die Zelle H13 ist somit ein gewichteter Zielwert für den Abschnitt des ersten Signals und der Wanne. Diese Konstruktion hat den Vorteil, dass beide Abschnitt in gleichem Maße bei der Anpassung berücksichtigt werden. Zur eigentlichen Anpassung müssen nach Eintragen des Wertes von Zelle I11 in I13 im *Solver*-Menü der Zielwert (H13) und die entsprechenden Startparameter ausgewählt werden und der Button *Lösen* gedrückt werden.

Nach dem gleichen Prinzip kann die genauere Anpassung der gesamten Messung mit dem Zielwert in Zelle H14 erfolgen. Dieser setzt sich aus der gewichteten Summe der Zielwerte in H12 und H13 zusammen. Dazu wird zunächst der Wert von I11 in I13 übertragen und dann der Quotient aus I12 in I14 geschrieben. Damit ist im Zielwert in H14 die Anpassung des zweiten Peaks genauso stark gewichtet, wie die Anpassung des ersten Signals und der Wanne. Diese Anpassung kann mehrfach erfolgen, wobei die Änderung der Parameter in den Zellen I13 und I14 jeweils von neuem durchgeführt werden muss.

Zum Teil kann es sinnvoll sein, gewisse Startparameter nicht zur Veränderung mit dem *Solver* freizugeben. Besonders der Tailingparameter neigt manchmal dazu gegen null zu laufen, was die EMG-Funktion nicht mehr berechenbar macht. Hier kann für die ersten Anpassungsschritte der Tailingsparameter nicht in die zu ändernden Variablen aufgenommen oder manuell verändert werden.

Mithilfe dieser Schritte sollte es möglich sein ein Chromatogramm, das eine Über-



lagerung einer chromatographischen Trennung und einer Speziesdesintegration auf der Säule darstellt, durch die Anpassung einer Simulation zu analysieren und kinetische und thermodynamische Daten zu erhalten. Das Einfügen von weiteren, nicht reaktiven Spezies und deren Signalen, sowie die Übertragung auf die Anionenaustauschchromatographie sind möglich.

### 5.3.2 Weiterentwicklung der Speziesdesintegrations-Simulation

Dieser Abschnitt soll die Weiterentwicklung der Simulation der Speziesdesintegration während einer chromatographischen Trennung dokumentieren, die seit der ersten Erstellung der Simulation in einer früheren Arbeit<sup>[6]</sup> durchgeführt wurden. Dabei soll auf einige Abbildungen aus der Anleitung zur Simulation im vorherigen Abschnitt 5.3.1 verwiesen und die neu eingeführten *Excel*-Befehle beschrieben und erläutert werden. Die meisten Verbesserungen dienen einer einfacheren und schnelleren Bedienung durch den Benutzer.

Wie in Abbildung 23 zu sehen ist, wurden zwei weitere Darstellungen von Teilen der Chromatogramme eingeführt, um gleichzeitig einen bestimmten Bereich der Simulation genauer betrachten zu können und dabei den Gesamtüberblick nicht zu verlieren. Ebenso wurden die Zellen G3 bis L7 hinzugefügt, um die Charakteristika der zugrundeliegenden Messdaten auf der Hauptseite der Simulation darzustellen. Eine wichtige Erweiterung für den Vergleich verschiedener Messungen und Simulationen ist das Arbeitsblatt „Parameter“, in dem sowohl die experimentellen Parameter der Messdaten als auch die Anpassungsparameter in einer Zeile aufgeführt sind. Dies ermöglicht ein direktes Kopieren dieser Zeile in eine Übersicht verschiedener Simulationen.

Mehrere Weiterentwicklungen, die besonders die eigentliche Anpassung erleichtern, wurden für das Setzen der Grenzen der einzelnen Anpassungsbereiche eingeführt. Während in der ersten Version die Grenzen in den entsprechenden Zellen manuell geändert werden mussten, geschieht dies automatisch durch Eintragen der jeweiligen Retentionszeiten in den Zellen J9 bis K12 in der Hauptseite der Simulation. Vorher mussten die Grenzen der Summe über das Abstandsquadrat in H9 bis H12 so angepasst werden, dass der gewünschte Bereich im Arbeitsblatt „Messdaten“ enthalten war. Da die Retentionszeit und die dortige Zeilennummer zueinander ver-

schofen sind, war dies in verstärktem Maße fehleranfällig. Zu den eingetragenen Grenzen (J9 bis K12) werden in einer hinter der oberen Darstellung versteckten Rechnung die Differenz zwischen Retentionszeit und Zeilennummer in „Messdaten“ addiert und die so erhaltenen Zeilennummer in die Abstandsquadratsumme mithilfe des *INDIREKT*-Befehls eingefügt. So führt eine Veränderung der Grenzen in J9 bis K12 direkt zu einer Änderung der Anpassungsbereiche. Die Darstellung dieser Grenzen in den Abbildungen erfolgt aus den eingetragenen Grenzen und dem über den *MAX*-Befehl ermittelten Maximalwert der importierten Messdaten. Auch diese Werte sind hinter der oberen Abbildung auf der Hauptseite versteckt. Eine andere Reihe von Verbesserungen betrifft die Anwendung der EMG-Funktionen auf das kinetische Chromatogramm im Arbeitsblatt „Gauss“. Dies kommt besonders zum Tragen, wenn unterschiedliche Flussrate und somit stark voneinander abweichende Retentionszeiten auftreten. In den ersten Versionen der Simulation war es nur möglich einen gewissen Bereich vorzugeben, in dem ein bestimmter chromatographischer Peak zu simulieren war. So wurde ein früher Bereich des Chromatogramms für das erste Signal definiert und der spätere Bereich für den zweiten Peak. Bei einer starken Verschiebung der Retentionszeit mussten diese Bereiche in den Zeilen 1 und 2 im Arbeitsblatt „Gauss“ (Abb. 26) manuell angepasst werden, damit die richtigen Werte für  $\sigma$  und  $\tau$  ausgewählt wurden. Die Auswahl erfolgt nun im ganzen Bereich der Simulation automatisch durch die gekoppelte Verwendung von *WENN*- und *UND*-Befehlen in diesen Zeilen. Auch die explizite Übertragung der Retentionszeit der beiden Spezies in das entsprechende Zeitinkrement wurde auf diese Art und Weise automatisiert.

Für die Retentionszeit der EMG-Funktion der Inkremente, die die Retentionszeiten des Komplexes und der Metallionen enthalten, kommt noch eine Weiterentwicklung hinzu. In der ersten Version der Simulation war die Zuordnung der Retentionszeiten im Arbeitsblatt „Gauss“ nicht kontinuierlich möglich, da das Auswahlkriterium nur *größer* und *kleiner* als die Grenzen des Inkrements definierte. Eine Retentionszeit, die einer natürlichen Zahl entsprach, konnte nicht zugeordnet werden. Somit musste die Retentionszeit bei der Vorauswahl der Startparameter in das korrekte Inkrement eingeteilt werden, da der Algorithmus der Anpassung kontinuierlich arbeitet, und deshalb nicht aus einem Inkrement in ein benachbartes wechseln konnte. Diese Einschränkung wurde dadurch überwunden, dass die obere Grenze

des Zeitinkrements als *größer gleich* definiert wurde. Zusätzlich wurde auch hier die Zeile 3 im Arbeitsblatt „Gauss“ so verändert, dass automatisch alle Retentionszeiten daraufhin überprüft wurde, ob diese im entsprechenden Zeitintervall auftreten.

Diese Verbesserungen zielten darauf ab, eine schnellere und automatisiertere Anpassung der Simulation an Messdaten zu erhalten, ohne an leicht zu übersehenden Stellen wichtige Parameter ändern zu müssen, die für den Erfolg der Anpassung von großer Bedeutung sind.

#### 5.4 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe dreiwertiger Metallionen der Haupt- und Nebengruppen

In den folgenden Unterabschnitten sollen die 1-1-Komplexe verschiedener dreiwertiger Metallionen mit den Komplexbildnern Fluorid, Oxalat, NTA und EDTA bezüglich ihrer kinetischen Inertheit untersucht werden. Als Trennsäule kommt, außer bei einigen Untersuchungen der GaOx-Modelllösungen, die Kationenaustauschersäule EKD\_191 zum Einsatz. Die Untersuchungen der Lanthanoid-Ionen erfolgt in Abschnitt 5.5.

##### 5.4.1 Chrom-Komplexe

Die Ligandenaustauschrate von Chrom(III)-Ionen bezüglich Aqua-Liganden ist sehr klein. Deswegen ist zu erwarten, dass die entsprechenden 1-1-Komplexe kinetisch inert sind. Im Folgenden werden zunächst die thermodynamischen Berechnungen der Speziesverteilungen in den untersuchten Modelllösungen gezeigt und dann die chromatographischen Untersuchungen dargestellt.

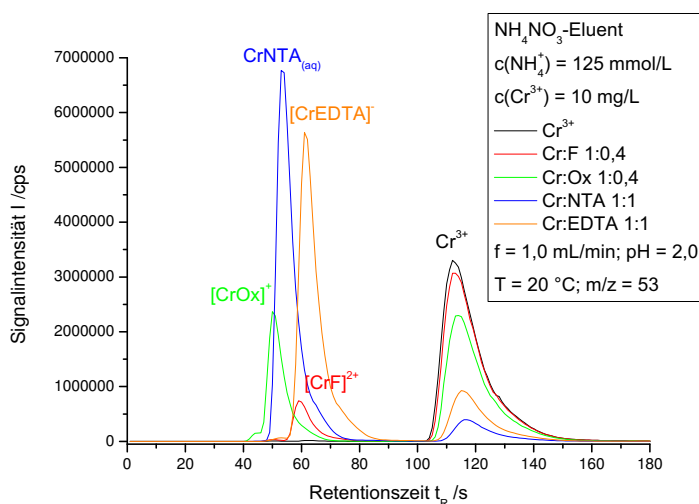
Dabei wurden Modelllösungen ausgewählt, die einen möglichst hohen Anteil des 1-1-Komplexes an der Speziesverteilung aufweisen, während die höheren Komplexe und die Hydroxide möglichst miniert sind. Der pH-Wert von 2 ist der Unterdrückung der Hydroxide geschuldet. Die Komplexbildungskonstanten  $K_K$  sind in Tabelle 34 im Anhang zu finden. Die dort enthaltenen Werte für die Chromoxalato-Komplexe sind der Datenbank des Speziationsprogramms nachträglich hinzugefügt worden.<sup>[153]</sup> Das Metall-zu-Ligand-Verhältnis von 1:0,4 wurde gewählt. Für Fluorid beträgt das Verhältnis ebenfalls 1:0,4 und für NTA und EDTA 1:1. Die berechneten Speziesverteilungen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Die berechneten Speziesverteilungen aller Modelllösungen entsprechen den Erwartungen. In der Fluorid-Lösung liegen die  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen zu ca. 20% und in der Oxalat-Modelllösung zu ca. 35% komplexiert vor, während in der NTA- und der EDTA-Lösung eine (nahezu) vollständige Komplexbildung zu erwarten ist. Hierbei wandeln sich die beiden Komplexe  $[\text{CrEDTA}]^-$  und  $\text{CrHEDTA}_{(\text{aq})}$  so schnell ineinander um, dass nur ein chromatographisches Signal auftritt.

In Abbildung 29 sind die Chromatogramme der Chrom-Modelllösungen gezeigt.

**Tabelle 4:** Prozentuale Speziesverteilung der CrL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{Cr}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

Cr:F	$\text{Cr}^{3+}$	$[\text{CrF}]^{2+}$	$[\text{CrF}_2]^+$	$[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$
1:0,4	78,1	20,7	0,2	1,1
Cr:Ox	$\text{Cr}^{3+}$	$[\text{CrOx}]^+$	$[\text{CrOx}_2]^-$	$[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$
1:0,4	65,6	33,9	-	0,8
Cr:NTA	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{CrNTA}_{(\text{aq})}$	$[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$	
1:1	1,3	98,7	-	
Cr:EDTA	$\text{Cr}^{3+}$	$[\text{CrEDTA}]^-$	$\text{CrHEDTA}_{(\text{aq})}$	
1:1	-	56,1	43,9	

**Abbildung 29:** Kationenchromatographische Trennungen der CrL-Modelllösungen.

Es ist zu erkennen, dass für alle Modelllösungen Komplexsignale im Chromatogramm erhalten werden. Da keine Wanne zwischen diesen Signalen und dem  $\text{Cr}^{3+}$ -Peak zu sehen ist, kann erst einmal davon ausgegangen werden, dass keine Speziesdesintegration während der Trennung stattfindet, wobei eine Betrachtung der Peakflächen im Vergleich zur thermodynamischen Berechnung eine genauere Aussage zulässt.

#### 5.4 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe dreiwertiger Metallionen der Haupt- und Nebengruppen

---

Für die CrF-Modelllösung wurde ein  $[\text{CrF}]^{2+}$ -Anteil von ca. 21% berechnet, während der Anteil der Peakfläche dieses Komplexes am Gesamtintegral nur 10,5% beträgt. Dies lässt nicht prinzipiell auf eine Speziesdesintegration schließen, sondern kann auch mit fehlerhaften Komplexbildungskonstanten für die Berechnung erklärt werden. Im Vorgriff auf den inerten Aluminiumfluorido-Komplex im nächsten Abschnitt kann davon ausgegangen werden, dass auch für  $\text{Cr}^{3+}$ , welches eine langsamere Aqua-Liganden-Austauschrate als  $\text{Al}^{3+}$  aufweist, die Fluorido-Komplexe kinetisch inert sind, und die Abweichungen zwischen Berechnung und IC-Messung auf andere Gründe zurückzuführen sind. Das Chromatogramm der CrOx-Modelllösung zeigt einen  $[\text{CrOx}]^+$ -Peak mit einer Schulter in Richtung kleinerer Retentionszeiten, der wahrscheinlich  $[\text{CrOx}_2]^-$  zuzuordnen ist. Die Speziesverteilung ist ähnlich wie die der AlOx-Lösung im nächsten Abschnitt und stimmt mit der thermodynamischen Berechnung in Tabelle 4 überein. Auch die chromatographisch ermittelte Speziesverteilung der CrNTA-Modelllösung entspricht der thermodynamischen Berechnung. Die Komplexierung der Chrom(III)-Ionen in der CrEDTA-Lösung liegt nur bei 76%, was geringer als die Berechnung ist. Auch hier kann nicht auf eine Speziesdesintegration während der Trennung geschlossen werden. Insgesamt zeigen sich alle hier untersuchten 1-1-Komplexe des Chroms auf der Zeitskala der Trennung inert.

Die Abweichungen bezüglich der Speziesverteilung zwischen thermodynamischer Berechnung und chromatographischer Trennung für die Chrom-Modelllösungen lassen sich hauptsächlich durch fehlerhafte Komplexbildungskonstanten erklären. Deren Bestimmung ist durch die sehr langsame Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes erschwert. Bei Raumtemperatur erfolgt das Erreichen des Gleichgewichtszustandes nach mehr als einem Jahr.<sup>[153]</sup>

##### 5.4.2 Aluminium-Komplexe

Die Aqua-Liganden-Austauschrate von Aluminium(III)-Ionen ist ungefähr sechs Größenordnungen größer als die von  $\text{Cr}^{3+}$ . Analog zu der Betrachtung der Chrom-Modelllösungen sollen in diesem Abschnitt zunächst Lösungen ausgewählt und deren Speziesverteilungen berechnet werden, und diese dann chromatographisch untersucht werden. Dabei beträgt der pH-Wert 2,0 und die Metall-zu-Ligand-

Verhältnisse betragen 1:0,4 für die Fluorid- und Oxalat-Lösung und 1:1 für NTA und EDTA. In Tabelle 5 sind die prozentualen Speziesverteilungen der Modelllösungen nach der thermodynamischen Berechnung zu sehen.

**Tabelle 5:** *Prozentuale Speziesverteilung der AlL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{Al}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .*

Al:F	$\text{Al}^{3+}$	$[\text{AlF}]^{2+}$	$[\text{AlF}_2]^+$	
1:0,4	61,4	37,5	1,1	
Al:Ox	$\text{Al}^{3+}$	$[\text{AlOx}]^+$	$[\text{AlOx}_2]^-$	$\text{AlHOx}_{(\text{aq})}$
1:0,4	61,5	37,9	0,3	0,2
Al:NTA	$\text{Al}^{3+}$	$\text{AlNTA}_{(\text{aq})}$	$[\text{AlHNTA}]^+$	
1:1	51,9	26,0	22,0	
Al:EDTA	$\text{Al}^{3+}$	$[\text{AlEDTA}]^-$	$\text{AlHEDTA}_{(\text{aq})}$	
1:1	24,3	9,6	66,1	

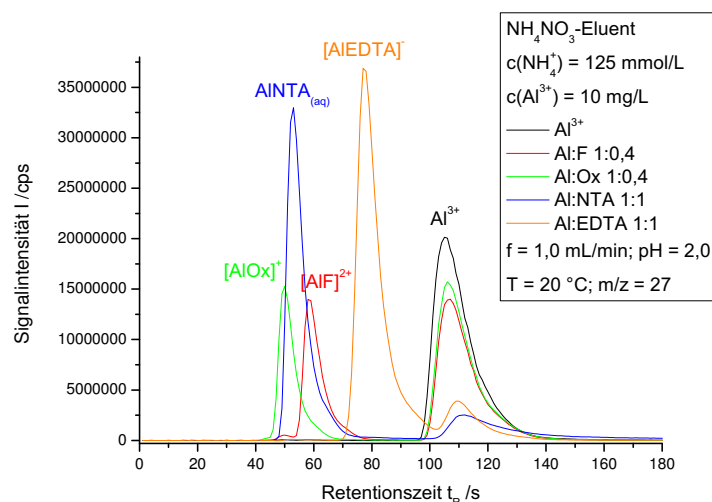
Diese Speziesverteilungen weisen alle einen detektierbaren Anteil an Komplex-Spezies auf. Gleichzeitig ist sind keine Hydroxide vorhanden, die die Auswertung der chromatographischen Trennung erschweren könnten.

In Abbildung 30 sind die Chromatogramme der erwähnten Modelllösungen und einer Aluminium-Lösung ohne Komplexbildner dargestellt.

Hier ergibt sich ein ähnliches Bild, wie bei den Untersuchungen der Chrom-Modelllösungen. Nur für die AlNTA-Modelllösung ist eine leichte Erhöhung der Basislinie zwischen dem Komplexsignal und dem  $\text{Al}^{3+}$ -Peak zu beobachten. Diese geht allerdings mit einem ausgeprägten Tailing des  $\text{Al}^{3+}$ -Signals in diesem Chromatogramm einher, welches nicht genauer erklärt werden kann.

Die Auswertung der Signalfäche relativ zur Gesamtfläche im Vergleich zur thermodynamischen Berechnung zeigt für die Fluorid- und die Oxalat-Lösung nur sehr geringe Abweichungen zwischen Berechnung und Messung. Das Chromatogramm der NTA-Modelllösung weist ein größeres Signal für den Komplex auf (78%) als thermodynamisch erwartet (48%). Auch hierfür dürften, ähnlich wie bei CrNTA, fehlerhafte Komplexbildungskonstanten verantwortlich sein. Für die AlEDTA-Modelllösung wird ebenfalls ein größerer Anteil des Komplex detektiert

## 5.4 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe dreiwertiger Metallionen der Haupt- und Nebengruppen



**Abbildung 30:** Kationenchromatographische Trennungen der *AlL*-Modelllösungen.

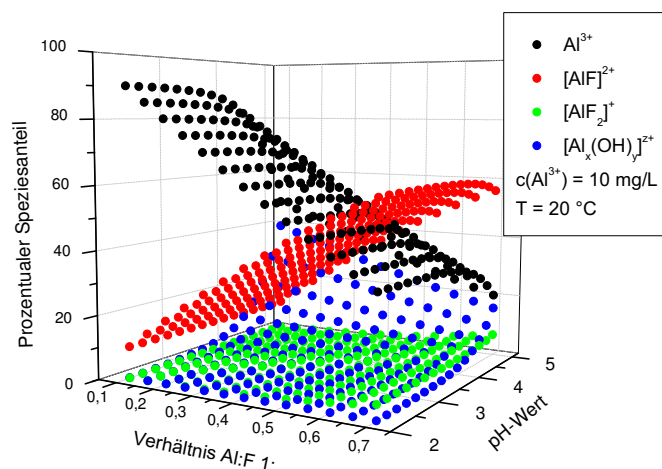
als berechnet (85,6% anstelle von 75,6%). Allerdings erschwert hier die Überschneidung der beiden chromatographischen Signale des Komplexes und von  $\text{Al}^{3+}$  die quantitative Auswertung.

Es kann zunächst, auch im Einklang mit vorherigen Arbeiten<sup>[149]</sup>, angenommen werden, dass die 1-1-Komplexe von Aluminium ausreichend inert sind, um mittels IC untersucht zu werden. Da aber die grundsätzlichen Überlegungen in Abschnitt 5.1 die Grenze zwischen inerten und labilen Komplexen in die Nähe der Austauschrate von Aqua-Liganden für  $\text{Al}^{3+}$  legen, soll der Aluminiumfluorido-Komplex genauer betrachtet werden.

Um eine geeignete Modelllösung auszuwählen, werden zunächst thermodynamische Berechnungen der Speziesverteilung von Aluminiumfluorido-Modelllösungen in Abhängigkeit vom Aluminium-zu-Fluorid-Verhältnis und dem pH-Wert gemacht. In Abbildung 31 sind die dabei erhaltenen Daten zu sehen.

Dabei sind die verschiedenen Aluminiumhydroxide zu  $[\text{Al}_x(\text{OH})_y]^{z+}$  zusammengefasst (wobei  $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$  die Haupthydroxid-Spezies darstellt) und  $\text{AlF}_3(\text{aq})$  nicht aufgeführt, da dessen prozentualer Speziesanteil in allen getrachteten Fällen kleiner als 0,02% ist. Dieses Modellsystem zeichnet sich durch besonders hohe Komplexbildungskonstanten und somit auch hohe prozentuale Speziesanteile für den 1-1-Komplex aus. Bei einem Aluminium-zu-Fluorid-Verhältnis von 1:0,5 liegen bei





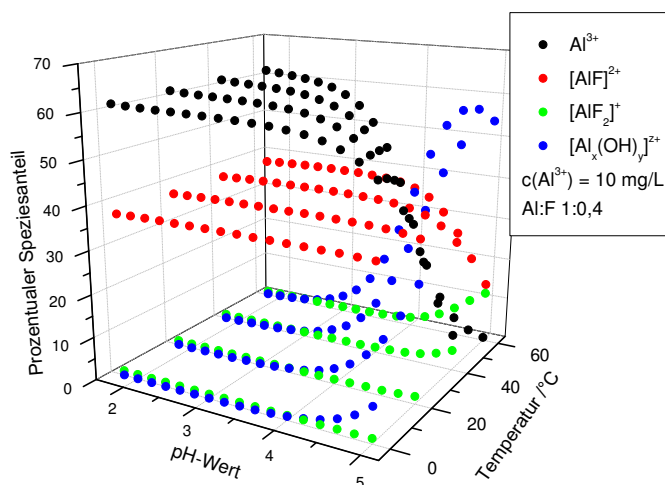
**Abbildung 31:** Berechnete Speziesverteilung des Aluminiumfluorido-Modellsystems bei verschiedenen Aluminium-zu-Fluorid-Verhältnissen und pH-Werten.

allen untersuchten pH-Werten fast 50% der Aluminiumionen als  $[\text{AlF}]^{2+}$  vor, was auch im späteren Vergleich mit anderen Metallionen ungewöhnlich ist. Dies kann aber mit dem HSAB-Konzept erklärt werden, da  $\text{F}^-$ -Ionen eine sehr harte Base und  $\text{Al}^{3+}$  eine sehr harte Säure darstellen.  $[\text{AlF}_2]^+$  wird hier nur in geringem Anteil gebildet, der erwartungsgemäß mit steigendem Fluorid-Gehalt der Modelllösung zunimmt.

Während die Fluorido-Spezies, wie eben ausgeführt, nahezu unabhängig vom pH-Wert sind, zeigt sich für die Hydroxid-Spezies eine starke pH-Abhängigkeit. Für pH-Werte über 3 verschiebt sich das Hydroxylierungs-Gleichgewicht zwischen  $\text{Al}^{3+}$  und den diversen Aluminiumhydroxiden weg von den freien Metallionen.

Da Zerfallsreaktionen prinzipiell temperaturabhängig sind, würde es sich im späteren Verlauf der vorliegenden Arbeit anbieten, die Trenntemperatur zu variieren. Um aber den Einfluss der Veränderung der Temperatur auf die Speziesverteilung abschätzen zu können und nicht als Speziesdesintegration fehlzuinterpretieren, wurde die Speziesverteilung dieses Modellsystems in Abhängigkeit von der Temperatur und dem pH-Wert untersucht. Die erhaltenen Daten für eine Modelllösung mit einem Aluminium-zu-Fluorid-Verhältnis von 1:0,4 sind in Abbildung 32 zu sehen.

## 5.4 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe dreiwertiger Metallionen der Haupt- und Nebengruppen



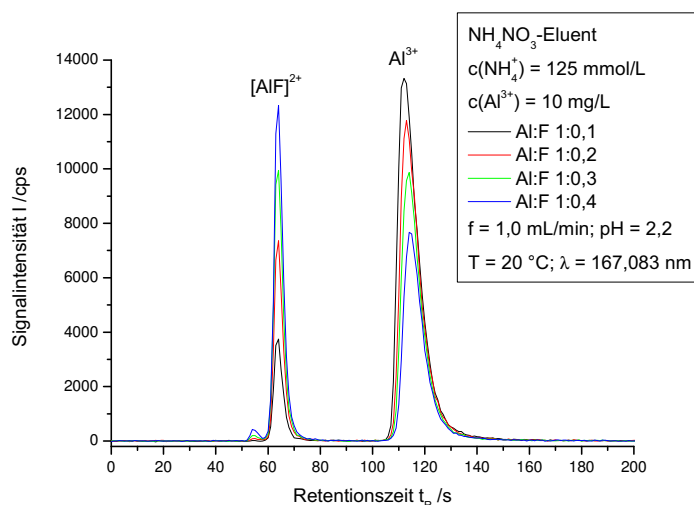
**Abbildung 32:** Berechnete Speziesverteilung einer Aluminiumfluorido-Modelllösung bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten.

Für pH-Werte kleiner 3 ist keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Speziesverteilung zu sehen. Bei höheren pH-Werten verschiebt sich die Speziesverteilung mit steigender Temperatur von den freien Metallionen hin zu den Hydroxy-Komplexen und von  $[\text{AlF}]^{2+}$  zu  $[\text{AlF}_2]^+$ . Mit steigender Temperatur entstehen durch die Autoprotolyse von Wasser verstärkt  $\text{OH}^-$ -Ionen, was die vermehrte Bildung der Aluminiumhydroxide erklärt.

Diese erhaltenen Daten und Trends sollen jetzt mit der chromatographischen Trennung verglichen werden, um gegebenenfalls Abweichungen oder Speziesdesintegration zu beobachten.

In Abbildung 33 sind die Chromatogramme verschiedener AlF-Modelllösungen bei einem pH-Wert von 2,2 und einer Trenntemperatur von 20 °C gezeigt.

Es sind zwei größere Peaks zu erkennen, die basisliniengetrennt sind und  $[\text{AlF}]^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  zugeordnet werden können. Eine Wannenbildung zwischen den beiden Peaks, die auf eine Speziesdesintegration von  $[\text{AlF}]^{2+}$  schließen lassen würde, ist nicht zu erkennen. Das kleinere Signal nahe der Totzeit des Systems bei 54 s, wird wahrscheinlich von  $[\text{AlF}_2]^+$  hervorgerufen, was zur Lage im Chromatogramm passen würde. Die Signalfläche des  $\text{Al}^{3+}$ -Peaks nimmt mit steigendem Fluorid-Gehalt in der Modelllösung ab, während die Fläche des  $[\text{AlF}]^{2+}$ -Signals größer wird.



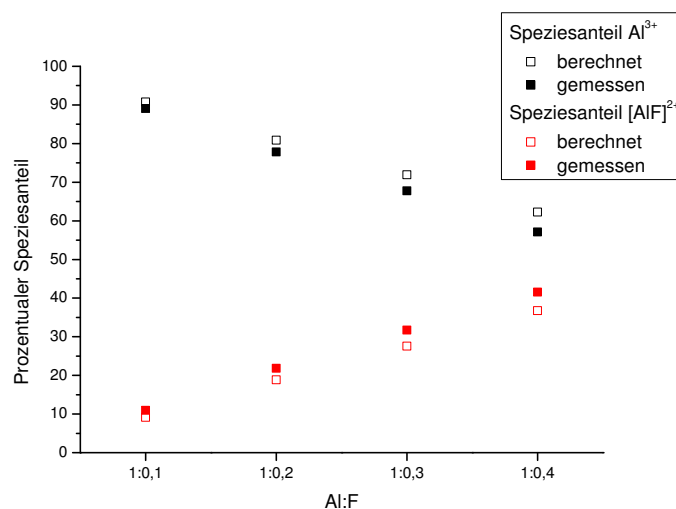
**Abbildung 33:** Kationenchromatographische Trennungen verschiedener AlF-Modelllösungen.

Um die erhaltenen Chromatogramme auch quantitativ mit den thermodynamischen Berechnungen vergleichen zu können, werden die Peakflächen der einzelnen Signale als prozentualer Anteil der Gesamtfläche des Chromatogramms bestimmt. Diese können mit den prozentualen Speziesanteilen aus der Berechnung verglichen werden. In Abbildung 34 sind die Anteile für die hier verwendeten Modelllösungen aufgetragen.

Grundsätzlich zeigen die Speziesanteile aus der chromatographischen Trennung den gleichen Trend wie die thermodynamischen Berechnungen. Allerdings erfolgt eine Überbestimmung von  $[\text{AlF}]^{2+}$  in der IC, was mit einer Unterbestimmung von  $\text{Al}^{3+}$  einhergeht. Möglicherweise lässt sich diese Abweichung durch eine Diskriminierung der freien Metallionen durch das Trennsystem erklären. Es ist bekannt, dass die Wiederfindungsraten von höher geladenen Analyten in der IC geringer sein können, als die von niedriger geladenen. Dies ließe sich hier mit einer nicht vollständigen oder sehr langsamen Elution der Metallionen von der Säule in Einklang bringen, was zu einer Unterbestimmung dieser Spezies führt. Es zeigt sich aber auch, dass ein Zerfall der  $[\text{AlF}]^{2+}$ -Ionen während der Trennung nicht zu beobachten ist.

Ebenfalls soll die chromatographische Trennung bei verschiedenen Säulentempe-

## 5.4 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe dreiwertiger Metallionen der Haupt- und Nebengruppen

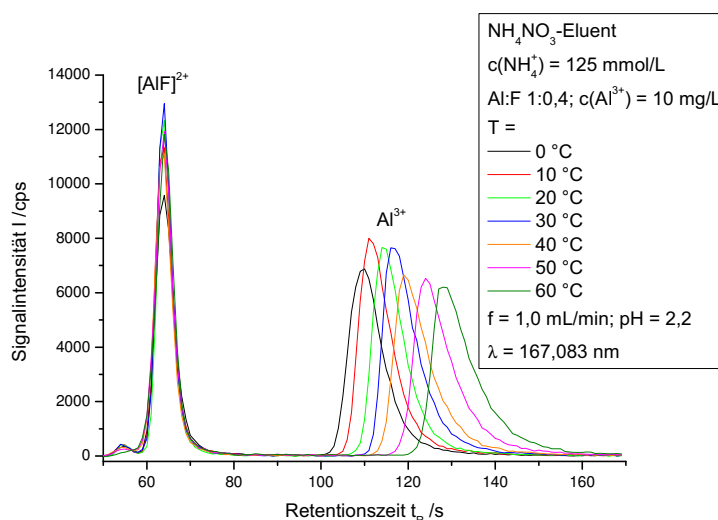


**Abbildung 34:** Vergleich der Speziesanteile nach thermodynamischer Berechnung und ionenchromatographischer Trennung für verschiedene AlF-Modelllösungen.

raturen betrachtet werden. In Abbildung 35 sind die Chromatogramme einer Modelllösung mit einem Aluminium-zu-Fluorid-Verhältnis von 1:0,4 bei Trenntemperaturen von 0 bis 60 °C zu sehen.

Es ist zu beobachten, dass die Trenntemperatur in diesem Fall nahezu keinen Einfluss auf die Speziesverteilung hat, was bei dem verwendeten, niedrigen pH-Wert von 2,2 nach Abbildung 32 auch zu erwarten war, und dass somit auch keine Speziesdesintegration durch die Temperaturerhöhung hervorgerufen werden konnte. Die Unterschiede in den Signalhöhen und -flächen lassen sich durch verschiedene Messtage und Gerätedrift erklären. Außerdem ist in Abbildung 35 zu sehen, dass die Retentionszeit von  $\text{Al}^{3+}$  mit steigender Temperatur zunimmt. Dies kann mit der VAN'T HOFF-Gleichung erklärt werden, die einen Zusammenhang zwischen dem Retentionsfaktor  $k'$  und der Trenntemperatur über die Adsorptionseenthalpie  $\Delta H$  herstellt (Gleichung (16) in Abs. 4.2.3). Durch eine Änderung der Temperatur der Säule wird das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption der Analyten auf der stationären Phase verschoben, was zu einer Änderung der Retentionszeit führt. Für  $[\text{AlF}]^{2+}$  ist dieser Effekt nicht erkennbar, da es nahe an der Totzeit eluiert.

Um dem Ziel, Speziesdesintegration zu beobachten, näher zu kommen, wäre ein



**Abbildung 35:** Kationenchromatographische Trennung einer Modelllösung (Al:F 1:0,4) bei verschiedenen Trenntemperaturen.

Austausch des Metallions in den betrachteten Komplexen möglich. Dabei kann sich grundlegend an den Austauschraten von Aqua-Liganden orientiert werden, auf die Abschnitt 4.8 genauer eingegangen wurde.

### 5.4.3 Eisen-Komplexe

Wird nun nach dem vorherigen Abschnitt und der Erkenntnis, dass 1-1-Komplexe des Aluminiums kinetisch inert sind, nach einem kinetisch weniger inerten, dreiwertigen Metallion gesucht, so ergibt sich aus Abbildung 14 das Eisen(III)-Ion als mögliches Komplexzentrum. Die Geschwindigkeitskonstante des Austauschs eines Aqua-Liganden ist um mehr als zwei Größenordnungen größer als die des Aluminiums.<sup>[144]</sup>

Es werden Eisen-Modellösungen mit den gleichen Komplexbildnern, wie bei den beiden vorherigen Metallionen Chrom und Aluminium, verwendet. Als Metall-zu-Ligand-Verhältnisse wurden 1:0,4 für Fluorid und Oxalat und 1:1 für NTA und EDTA ausgewählt. Der pH-Wert von 2,0 soll für Eisen im Besonderen die stark ausgeprägte Neigung Hydroxo-Komplexe zu bilden unterdrücken. Allerdings kann dies, wie in Tabelle 6 zu sehen ist, nur bedingt erreicht werden. Ein weiteres Herabsetzen des pH-Wertes ist auch nicht zielführend, da aufgrund des Einflusses des

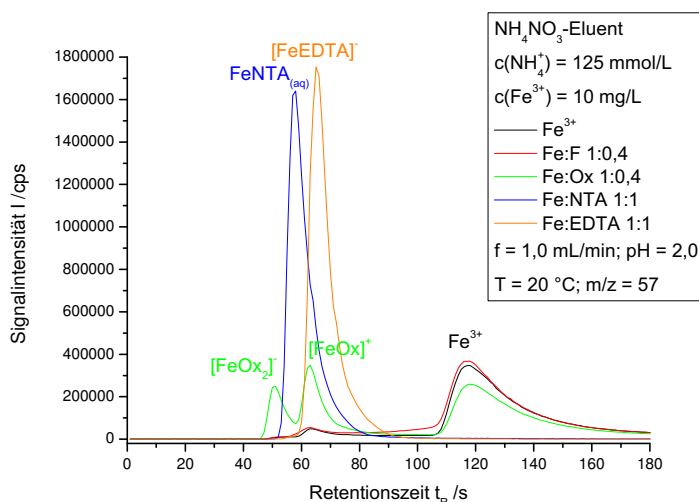
#### 5.4 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe dreiwertiger Metallionen der Haupt- und Nebengruppen

pH-Wertes auf die effektive Komplexbildungskonstante (Abs. 4.7.3) die prozentualen Speziesanteile der Komplexe mit sinkendem pH-Wert ebenfalls kleiner werden. Tabelle 6 zeigt die berechneten, prozentualen Speziesanteile in den verwendeten Modelllösungen.

**Tabelle 6:** Prozentuale Speziesverteilung der FeL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{Fe}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

Fe:F	$\text{Fe}^{3+}$	$[\text{FeF}]^{2+}$	$[\text{FeF}_2]^+$	$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$
1:0,4	43,0	30,3	0,9	25,3	0,4
Fe:Ox	$\text{Fe}^{3+}$	$[\text{FeOx}]^+$	$[\text{FeOx}_2]^-$	$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$
1:0,4	37,7	39,6	0,1	22,2	0,3
Fe:NTA	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{FeNTA}_{(\text{aq})}$	$[\text{FeHNTA}]^+$	$[\text{Fe}(\text{OH})\text{NTA}]^-$	$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$
1:1	0,6	90,3	8,3	0,3	0,4
Fe:EDTA	$\text{Fe}^{3+}$	$[\text{FeEDTA}]^-$	$\text{FeHEDTA}_{(\text{aq})}$		
1:1	-	76,6	23,4		

Es ist zu erkennen, dass für die Modelllösungen, in welchen der Komplexbildner im Unterschuss vorliegt, eine stark ausgeprägte Bildung von Hydroxo-Komplexen zu erwarten ist. In Abbildung 36 sind die erhaltenen Chromatogramme gezeigt.



**Abbildung 36:** Kationenchromatographische Trennungen der FeL-Modelllösungen.

Die Beurteilung der Inertheit, bzw. Labilität der 1-1-Komplexe von Eisen(III)-Ionen ist hier zum Teil durch die Ausbildung einer Wanne im Bereich der Retentionszeit von 70 bis 110 s erschwert. Dieses Plateau ist auch im Chromatogramm der Modelllösung ohne Komplexbildner zu erkennen, was den Schluss nahe legt, dass sie durch Hydroxo-Komplexe hervorgerufen wird. Diese stehen im dynamischen Gleichgewicht mit den  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, weshalb kein einzelner Peak, sondern ein Plateau erhalten wird. Das Chromatogramm der FeF-Modelllösung ist den ohne Komplexbildner ähnlich, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass der Komplexzerfall von  $[\text{FeF}]^{2+}$  sehr viel schneller abläuft als die chromatographische Trennung. Für die NTA- und EDTA-Modelllösungen werden nur Signale der Komplexe und kein  $\text{Fe}^{3+}$ -Peak erhalten, was der thermodynamischen Berechnung entspricht. Die chromatographische Untersuchung der FeOx-Lösung führt zu einem Chromatogramm, in welchem Signale von  $[\text{FeOx}_2]^-$ ,  $[\text{FeOx}]^+$  und  $\text{Fe}^{3+}$  zu sehen sind. Dabei ist der prozentuale Flächenanteil von  $[\text{FeOx}_2]^-$  größer als berechnet und der  $[\text{FeOx}]^+$ -Anteil kleiner. Auch die  $\text{Fe}^{3+}$ -Fläche ist größer als erwartet. Der Verlust von  $[\text{FeOx}]^+$  bei gleichzeitiger Zunahme von Eisen(III)-Ionen könnte auf eine Speziesdesintegration während der Trennung hinweisen, während die Abweichungen für  $[\text{FeOx}_2]^-$  vielleicht durch fehlerhafte  $K_K$ -Werte erklärbar sind. Auch die sehr ähnlichen Aqua-Liganden-Austauschraten von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ga}^{3+}$ , dessen Oxalato-

#### 5.4 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe dreiwertiger Metallionen der Haupt- und Nebengruppen

---

Komplex auf der Zeitskala der Trennung zerfällt (Abs. 5.4.4), unterstützen die Hypothese der Speziesdesintegration von  $[\text{FeOx}]^+$  auf der Trennsäule. Eine endgültige Einordnung dieses Komplexes ist schwierig, da  $\text{Fe}^{3+}$  aus während der Trennung zerfallenden  $[\text{FeOx}]^+$ -Komplexen im gleichen Zeitraum eluiert, wie die Hydroxokomplexe, und ebenfalls zu einer Wannenbildung führt, die nicht voneinander zu unterscheiden ist. Insgesamt kann gesagt werden, dass für Eisen(III)-Ionen mit einer mittelschnellen Ligandenaustauschrate drei koordinative Bindungen von einem Liganden zum Metallion ausreichen, um einen inerten Komplex zu bilden, während 1-1-Komplexe einzähniger Liganden mit  $\text{Fe}^{3+}$  labil sind.

##### 5.4.4 Gallium- und Indium-Komplexe

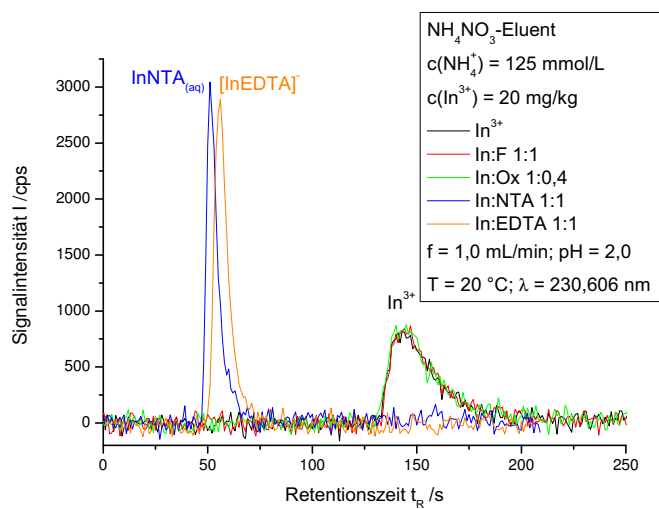
Wird von Eisen(III), bei dem, wie im vorherigen Kapitel gezeigt, die Auswertung der Chromatogramme aufgrund der starken Hydroxid-Bildung sehr schwierig ist, zu dreiwertigen Metallionen gegangen, die eine ähnliche oder etwas schnellere Aqua-Liganden-Austauschrate aufweisen, so kommen nach Abbildung 14  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{In}^{3+}$  infrage. Da Vanadium(III)- und Titan(III)-Komplexe in wässriger Lösung nicht stabil sind, muss auf die Betrachtung dieser beiden Metallionen verzichtet werden.<sup>[140]</sup> Indium- und Gallium-Komplexe sollen hier zusammen betrachtet werden, da sie als Homologe einer Gruppe ähnliche Eigenschaften aufweisen.

Für ein Screening dieser Metall-Komplexe wurden Modelllösungen mit den Komplexbildnern Fluorid, Oxalat, NTA und EDTA verwendet. Deren Metall-zu-Ligand-Verhältnis und die daraus resultierende thermodynamisch berechnete Speziesverteilung sind in Tabelle 7 für Indium aufgelistet. Bei der Auswahl der Metall-zu-Ligand-Verhältnisse wurde darauf geachtet, dass ein ausreichender Anteil an 1-1-Komplexen gebildet wird, während die höheren Komplexe nicht in größerer Zahl auftreten. Außerdem wurde ein niedriger pH-Wert von 2 gewählt, um wiederum die Hydroxid-Bildung zu minimieren. In Abbildung 37 sind die chromatographischen Trennungen dieser Modelllösungen auf einer Kationenaustauschersäule dargestellt.



**Tabelle 7:** Prozentuale Speziesverteilung der InL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $c(\text{In}^{3+}) = 20 \text{ mg/kg}$ ;  $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

In:F	In <sup>3+</sup>	[InF] <sup>2+</sup>	[InF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[In(OH)] <sup>2+</sup>	
1:1	77,6	21,5	0,3	0,6	
In:Ox	In <sup>3+</sup>	[InOx] <sup>+</sup>	[InOx <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[InHOx] <sup>2+</sup>	[In(OH)] <sup>2+</sup>
1:0,4	65,3	30,6	0,9	2,7	0,5
In:NTA	In <sup>3+</sup>	InNTA <sub>(aq)</sub>	[InHNTA] <sup>+</sup>		
1:1	3,0	10,9	86,1		
In:EDTA	In <sup>3+</sup>	[InEDTA] <sup>-</sup>	InHEDTA <sub>(aq)</sub>		
1:1	-	99,1	0,9		



**Abbildung 37:** Kationenchromatographische Untersuchungen der InL-Modelllösungen.

#### 5.4 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe dreiwertiger Metallionen der Haupt- und Nebengruppen

Zusätzlich zu den vier Modelllösungen mit Komplexbildner wurde noch eine Lösung der freien Metallionen gemessen. Die fünf Chromatogramme lassen sich in zwei Gruppen einteilen, zum einen in die NTA- und EDTA-Modelllösungen und zum anderen in die Fluorid- und Oxalat-, sowie die Lösung mit freien Metallionen. Bei NTA und EDTA entsprechen die chromatographischen Ergebnisse den thermodynamischen Berechnungen. Dabei ist zu beachten, dass  $\text{InNTA}_{(\text{aq})}$  und  $[\text{InHNTA}]^+$  als ein Peak eluieren, da sie sich viel schneller ineinander umwandeln, als die chromatographische Trennung stattfinden kann. Gleiches gilt für  $[\text{InEDTA}]^-$  und  $\text{InHEDTA}_{(\text{aq})}$ . Die  $\text{In}^{3+}$ -Ionen in der InNTA-Modelllösungen sind im Chromatogramm kaum zu erkennen, was an dem relativ schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis dieser Emissionslinie liegt. Die Chromatogramme der anderen drei Modelllösungen stimmen überein, was darauf schließen lässt, dass die Speziesdesintegration der thermodynamisch berechneten Spezies sehr viel schneller abläuft als die chromatographische Trennung.

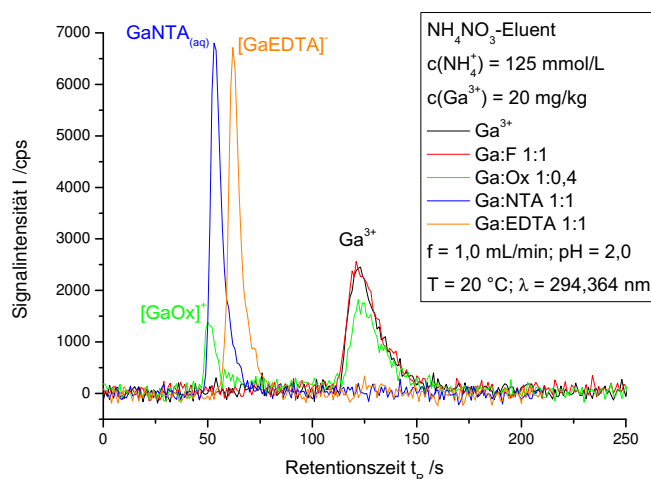
Auch für Gallium wurden zunächst Modelllösungen angesetzt, deren Speziesverteilungen in Tabelle 8 aufgelistet sind.

**Tabelle 8:** Prozentuale Speziesverteilung der GaL-Modelllösungen;  $\text{pH} = 2$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $c(\text{Ga}^{3+}) = 20 \text{ mg/kg}$ .

Ga:F	$\text{Ga}^{3+}$	$[\text{GaF}]^{2+}$	$[\text{GaF}_2]^+$	$[\text{Ga}(\text{OH})]^{2+}$	$[\text{Ga}(\text{OH})_2]^+$
1:1	44,2	48,1	4,1	3,5	0,1
Ga:Ox	$\text{Ga}^{3+}$	$[\text{GaOx}]^+$	$[\text{GaOx}_2]^-$	$[\text{Ga}(\text{OH})]^{2+}$	$[\text{Ga}(\text{OH})_2]^+$
1:0,4	58,5	35,2	1,6	4,6	0,1
Ga:NTA	$\text{Ga}^{3+}$	$\text{GaNTA}_{(\text{aq})}$	$[\text{Ga}(\text{OH})\text{NTA}]^-$	$[\text{Ga}(\text{OH})]^{2+}$	
1:1	7,0	92,1	0,3	0,6	
Ga:EDTA	$\text{Ga}^{3+}$	$[\text{GaEDTA}]^-$	$\text{GaHEDTA}_{(\text{aq})}$		
1:1	0,1	84,7	15,2		

Auch hier galten die gleichen Auswahlregeln, wie für die Indium-Modelllösungen, also hoher Anteil an 1-1-Komplexen bei geringer Anzahl an höheren Komplexen und Hydroxiden. In Abbildung 38 sind die Chromatogramme der Modell-

lösungen auf einer Kationenaustauschersäule, sowie die Messung einer Lösung von Gallium(III)-Ionen ohne Komplexbildner dargestellt.



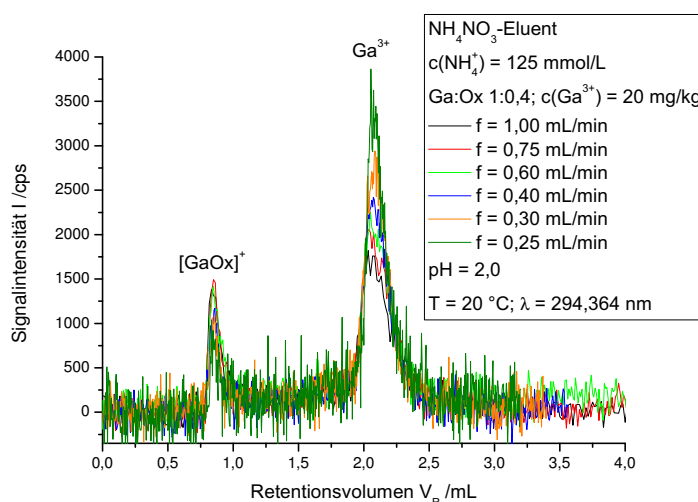
**Abbildung 38:** Kationenchromatographische Untersuchungen der GaL-Modelllösungen.

Vier der fünf Modelllösungen verhalten sich analog zu den Indium-Modelllösungen. Die NTA- und EDTA-Lösungen geben die thermodynamisch berechnete Speziesverteilung wieder, während die Fluorid- und die Lösung mit freien Gallium(III)-Ionen gleich aussehen. Bei der GaEDTA-Modelllösungen lassen sich chromatographisch wiederum die beiden EDTA-Spezies nicht unterscheiden, was ebenso für die verschiedenen NTA-Spezies in der entsprechenden Lösung gilt. Die Galliumfluorido-Komplexe sind so kinetisch labil, dass sie schneller zerfallen, als die chromatographische Trennung vonstatten gehen kann und somit nur freie Gallium(III)-Ionen detektiert werden.

Für die Oxalat-Modelllösungen ergibt sich ein anderes Bild. Es werden sowohl freie Gallium-Ionen als auch ein Signal bei geringerer Retention detektiert. Da bei dieser Eluentkonzentration keine Unterscheidung zwischen ungeladenen und einfach positiv geladenen Spezies erfolgen kann, kann eine erste Zuordnung nur über die berechnete Speziesverteilung erfolgen. Es liegt nahe, dieses Signal dem  $[\text{GaOx}]^+$ -Komplex zuzuordnen. Werden allerdings die Integrale der Signale mit der Berechnung verglichen, so fällt auf, dass eine Unterbestimmung des Oxalato-Komplexes und eine Überbestimmung des freien Metall-Ions vorliegt. Während

#### 5.4 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe dreiwertiger Metallionen der Haupt- und Nebengruppen

für den Komplex ein Speziesanteil von 35,2% berechnet worden ist, entspricht das Integral nur 21,3% des Gesamtintegrals. Für das freie Gallium(III)-Signal werden 62,1% im Chromatogramm bestimmt, während die thermodynamische Berechnung 58,5% vorhersagt. Die verbleibenden 16,6% lassen sich im Bereich zwischen den beiden Peaks verorten, wo auch eine leichte Wannenbildung zu beobachten ist. Die Ergebnisse des prozentualen Vergleichs und das Aussehen des Chromatogramms weisen auf eine Speziesdesintegration hin. Um dies genauer zu untersuchen, wurden chromatographische Trennungen bei verschiedenen Flussraten durchgeführt. Mit dieser Variation lässt sich die Reaktionszeit der Spezies auf der Säule verändern, ohne eine andere Eluentzusammensetzung wählen zu müssen. In Abbildung 39 sind die erhaltenen Chromatogramme für Flussraten zwischen 0,25 und 1,00 mL/min gegen das Retentionsvolumen  $V_R$  dargestellt. Die gezeigten Chromatogramme wurden zusätzlich zur Basislinienkorrektur auch noch auf ein gleichbleibendes Integral normiert.



**Abbildung 39:** Kationenchromatographische Untersuchungen der GaOx-Modelllösung 1:0,4 bei verschiedenen Flussraten.

Aufgrund des starken Rauschens sind endgültige Aussagen aus diesen Chromatogrammen schwierig. Allerdings lassen sich gewisse Trends ableiten. Mit Abnahme der Flussrate nimmt auch das  $[\text{GaOx}]^+$ -Signal ab, während der  $\text{Ga}^{3+}$ -Peak sowohl bezüglich der Fläche als auch der Höhe zunimmt. Über das Aussehen der Wanne

zwischen den beiden Peaks kann keine Aussage gemacht werden. Der Verlauf der Signalfächen, bzw. der Integrale, passt zur Annahme der Speziesdesintegration. Mit abnehmender Flussrate steht den  $[\text{GaOx}]^+$ -Komplexen mehr Zeit für die Zerfallsreaktion zur Verfügung, was dazu führt, dass weniger  $[\text{GaOx}]^+$ -Ionen die Säule unzerfallen durchlaufen.

Um allerdings eine genauere Betrachtung der Speziesdesintegration zu ermöglichen, reicht die Nachweisgrenze des ICP-AES nicht aus, die für Gallium im Gegensatz zu z. B. Aluminium höher ist. Eine Möglichkeit, um das Experiment in einem sehr ähnlichen Aufbau betreiben zu können, ist die Verwendung eines ICP-MS als Detektor. Darauf soll im Abschnitt 5.6 für Galliumoxalato-Modelllösungen eingegangen werden.

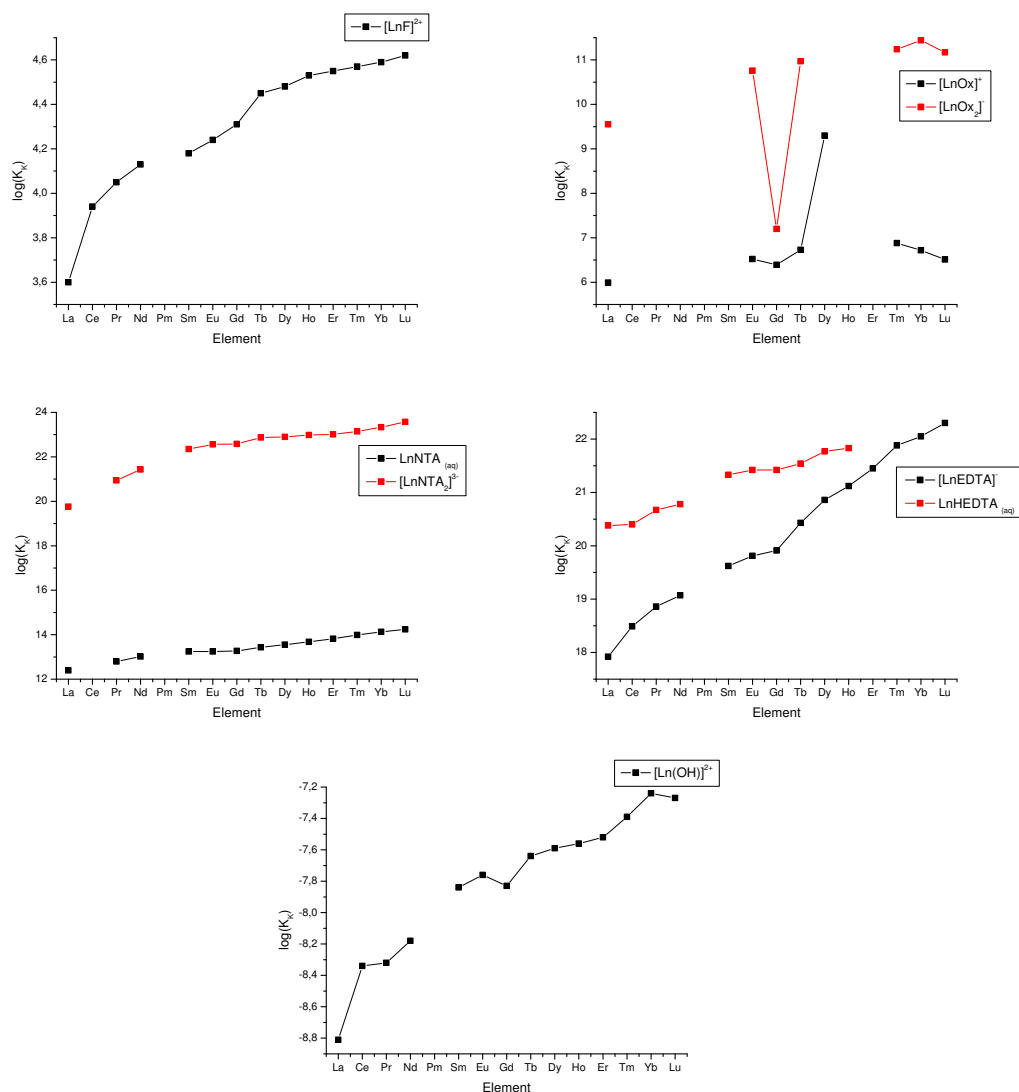
## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

Nachdem in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, dass für Gallium(III)-Oxalato-Modelllösungen Speziesdesintegration zu erwarten ist, während NTA- und EDTA-Komplexe dieses Metallions inert sind, und dass für Indium(III)-NTA- und -EDTA-Komplexe das gleiche gilt, soll in diesem Abschnitt auf dreiwertige Metall-Ionen eingegangen werden, die eine noch schnellere Aqua-Liganden-Austauschrate aufweisen (siehe Abbildung 14). Hier kommt die Gruppe der Lanthanoiden ins Spiel. Ihre Liganden-Kinetik ist noch schneller als die von Indium(III)-Ionen und aufgrund des stetigen Verlaufs der Eigenschaften der Lanthanoide lässt sich ein größerer Kinetik-Bereich abdecken. Innerhalb der Lanthanoiden wird mit zunehmender Ordnungszahl die Ligandenaustauschrate für Aqua-Liganden höher.<sup>[144]</sup>

Zunächst sollen die Besonderheiten der thermodynamischen Berechnungen der Speziesverteilung für die Lanthanoiden-Komplexe aufgezeigt werden und dann die Ergebnisse der chromatographischen Trennung mit den berechneten Speziesverteilungen verglichen werden. Hierbei ist noch anzumerken, dass auf die Verwendung von Promethium aufgrund seiner Radioaktivität sowohl für die Trennung als auch für die Berechnung verzichtet worden ist. Lanthan wird hier aber, obwohl es strenggenommen nicht zu den Lanthanoiden (*Lanthan-ähnliche Elementen*) gehört, hinzugenommen. Auch in diesem Abschnitt werden die vier Komplexbildner Fluorid, Oxalat, NTA und EDTA verwendet.

### 5.5.1 Thermodynamische Datengrundlage der Berechnungen der Lanthanoid-Speziesverteilungen

Aufgrund der kontinuierlichen Entwicklung der effektiven Kernladung von einem Element zum nächsten innerhalb der Lanthanoiden (s. Abs. 4.10) und der Tatsache, dass die  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen die bevorzugte Oxidationsstufe aller Lanthanoiden darstellen, ist ein ebenfalls kontinuierlicher Verlauf der Komplexbildungskonstanten zu erwarten. Eine Auflistung der verwendeten Komplexbildungskonstanten ist im Anhang in Abschnitt 9.2 zu finden. In Abbildung 40 sind die logarithmierten Werte einiger Komplexbildungskonstanten der literaturbekannten Lanthanoiden-Komplexe mit den verwendeten Liganden, sowie die Werte der Hydroxo-Komplexe dargestellt.



**Abbildung 40:** Komplexbildungskonstanten der Lanthanoiden mit Fluorido- (oben links), Oxalato- (oben rechts), NTA- (mitte links), EDTA- (mitte rechts) und Hydroxo-Liganden (unten).

Zu den Darstellungen in Abbildung 40 sind einige Anmerkungen zu machen. Für die Fluorido-, NTA- und EDTA-Komplexe entsprechen die Komplexbildungskonstanten dem erwarteten, stetigen Verlauf. Auffällig ist hierbei das Fehlen der Werte für Cer-NTA-Komplexe und für  $\text{LnHEDTA}_{(\text{aq})}$ -Komplexe der Lanthanoiden mit höheren Ordnungszahlen ab Erbium. Für die Oxalato-Komplexe stellt sich die Sachlage anders dar. Dort sind ca. die Hälfte aller Komplexbildungskon-

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

---

ten nicht bekannt und in dem eigentlich kontinuierlichen Verlauf sind sowohl für  $[\text{LnOx}]^+$  als auch für  $[\text{LnOx}_2]^-$  Abweichungen zu sehen. Ob diese durch unterschiedliche Messtechniken zu erklären sind, lässt sich nicht klären. Die Hydroxo-Komplexe zeigen einen diskontinuierlicheren Verlauf, der vielleicht mit der besonderen Stabilität der *Edelionen*  $\text{Gd}^{3+}$  und  $\text{La}^{3+}$  zu erklären ist (s. Abs. 4.10). Außerdem ist anzumerken, dass keine höheren Fluorido- und Hydroxo-Komplexe bekannt sind.

Diese Einschränkungen der Literaturlage für die Komplexbildungskonstanten der Lanthanoiden-Komplexe sollten bekannt sein, um die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnung besser verstehen und interpretieren zu können.

### 5.5.2 Ionenchromatographische Untersuchungen der Lanthanoiden-Komplexe

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über die kinetischen Eigenschaften der Lanthanoiden-Komplexe, also ihrer Inertheit bzw. Labilität, gegeben werden. Dazu werden zunächst für jedes Element die berechneten Speziesverteilungen einiger exemplarischer Modelllösungen aufgezeigt und dann die kationen- und anionen-chromatographischen Trennungen der Modelllösungen betrachtet.

Die thermodynamischen Berechnungen erfolgten alle für Modelllösungen mit äquimolarem Verhältnis von Lanthanoid-Ionen und Komplexbildner, bei einem pH-Wert von 2,0, einer Temperatur von 20 °C und einer Lanthanoiden-Konzentration von  $10 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ . In der Auflistung der Speziesanteile in den jeweiligen Abschnitten sind nur die Spezies enthalten, deren prozentualer Speziesanteil größer als 0,1% ist. Für einen Überblick über die möglichen Spezies, sei auf den Abschnitt 9.2 im Anhang und die dort aufgeführten Komplexbildungskonstanten verwiesen. Der eine Teil der chromatographischen Trennungen erfolgte auf der Kationenaustauschersäule EKD\_191 bei einer Trenntemperatur von 20 °C und einer Flussrate  $f = 1 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$  mit einem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Eluenten, der auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt war und eine Konzentration  $c_E = 125 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  aufwies. Der andere Teil der chromatographischen Trennungen wurde auf einer Anionenaustauschersäule bei der gleichen Temperatur, einer Flussrate von  $f = 0,7 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$  mit einem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Eluenten durchgeführt, dessen Eluentkonzentration  $c_E = 15 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  betrug und der auf einen pH-Wert von



2,0 eingestellt war. Die Detektion erfolgte mittels ICP-MS bei einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis eines der Isotope des betrachteten Elements. Die erhaltenen Chromatogramme wurden vor der hier gezeigten Betrachtung basislinienkorrigiert und für den Vergleich verschiedener Messparameter oder Elemente normiert.

### Lanthan

Zunächst sind in Tabelle 9 die prozentualen Speziesverteilungen für die verwendeten Modelllösungen des Lanthans aufgelistet.

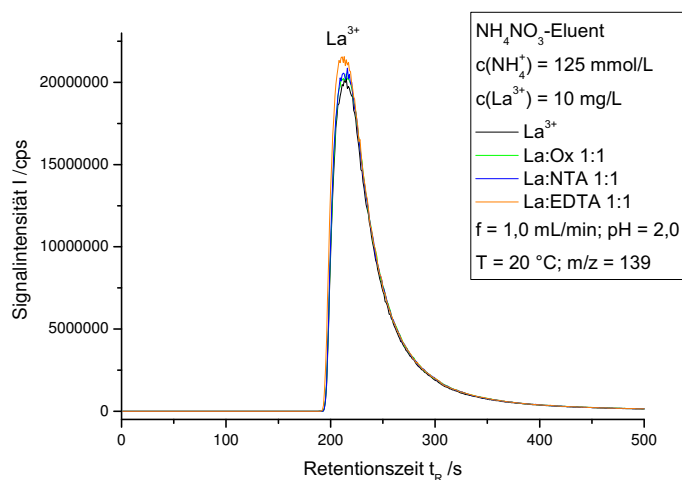
**Tabelle 9:** Prozentuale Speziesverteilung der LaL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{La}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

La:F	La <sup>3+</sup>	[LaF] <sup>2+</sup>	
1:1	98,7	1,3	
La:Ox	La <sup>3+</sup>	[LaOx] <sup>+</sup>	
1:1	85,6	14,3	
La:NTA	La <sup>3+</sup>	LaNTA <sub>(aq)</sub>	
1:1	97,8	2,2	
La:EDTA	La <sup>3+</sup>	[LaEDTA] <sup>-</sup>	LaHEDTA <sub>(aq)</sub>
1:1	87,9	3,5	8,6

Insgesamt bilden sich in den betrachteten Modelllösungen bei einem pH-Wert von 2,0 keine Hydroxo-Komplexe. Auch der prozentuale Speziesanteil der 1-1-Komplexe ist, besonders im Vergleich zu den höheren Lanthanoiden, aufgrund der geringeren Komplexbildungskonstanten sehr klein. Wegen dieser kleinen Anteile und der zu erwartenden Labilität der einzähnigen Komplexbildner wird auf die chromatographische Trennung der Fluorido-Modelllösung verzichtet. Die Chromatogramme der weiteren Modelllösungen sind in Abbildung 41 zu sehen.

Die Chromatogramme der verschiedenen Modelllösungen und der Lösung von  $\text{La}^{3+}$ -Ionen ohne Komplexbildner stimmen überein. Es kann, besonders bei den Komplexbildnern mit geringerer Zähigkeit, davon ausgegangen werden, dass der Zerfall der Komplexe sehr viel schneller vonstatten geht als die chromatographische

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen



**Abbildung 41:** Kationenchromatographische Trennung der Modelllösungen von Lanthan.

Trennung. Beim Komplexzerfall entstehen der einzelne Komplexbildner und freie  $\text{La}^{3+}$ -Ionen, die auf der hier verwendeten Kationenaustauschersäule Retention erfahren, räumlich von den nicht retardierten Komplexbildnern getrennt werden und somit nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung stehen. Bei dem La-NTA-Modell könnte noch die Frage nach der Detektierbarkeit von etwas mehr als 2%  $\text{LaNTA}_{(\text{aq})}$  gestellt werden. Diese Frage stellt sich aber für die 12% La-EDTA-Spezies nicht, die im Chromatogramm nicht zu sehen sind. Ob hier ein Komplexzerfall vorliegt, müssen die späteren Untersuchungen zeigen.

### Cer

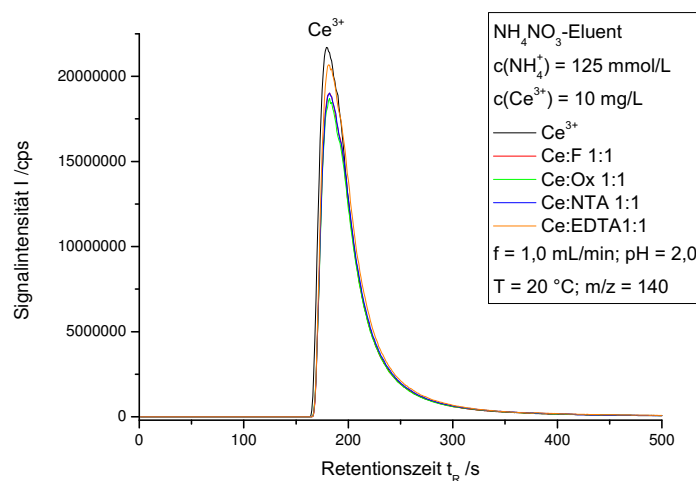
Auch hier ist zunächst die prozentuale Speziesverteilung der Modelllösungen in Tabelle 10 zu sehen.

Hierbei ist anzumerken, dass, wie schon in Abbildung 40 zu sehen, keine Komplexbildungskonstanten für Cer-Oxalato- und -NTA-Komplexe bekannt sind. Da aber von einem kontinuierlichen Verlauf der Konstanten ausgegangen werden kann, wurden die Modelllösungen analog zu den benachbarten Lanthanoiden angesetzt. Die thermodynamische Berechnung der Speziesverteilung zeigt wiederum keine Hydroxo-Komplexe. Die erhaltenen Speziesanteile für  $[\text{CeF}]^{2+}$  und Ce-EDTA-Komplexe sollten aber detektierbar sein. Die chromatographischen Trennungen

**Tabelle 10:** Prozentuale Speziesverteilung der CeL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{Ce}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

Ce:F	Ce <sup>3+</sup>	[CeF] <sup>2+</sup>	
1:1	97,1	2,9	
Ce:EDTA	Ce <sup>3+</sup>	[CeEDTA] <sup>-</sup>	CeHEDTA <sub>(aq)</sub>
1:1	81,4	10,9	7,7

der Modelllösungen sind in Abbildung 42 zu sehen.



**Abbildung 42:** Kationenchromatographische Trennung der Modelllösungen von Cer.

Die Ergebnisse der chromatographischen Messungen lassen sich analog zu den Ergebnissen von Lanthan verstehen.

## Praseodym

In Tabelle 11 sind die prozentualen Speziesanteile in den verwendeten Modelllösungen für Praseodym aufgelistet.

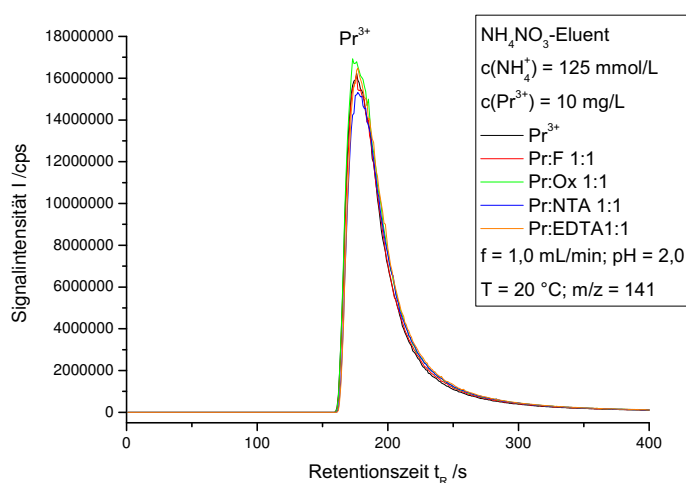
Hier können keine thermodynamischen Berechnungen für die Praseodym-Oxalato-Modelllösung angegeben werden, da die Komplexbildungskonstanten nicht literaturbekannt sind. Des Weiteren ist zu erkennen, dass besonders im Vergleich der

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

**Tabelle 11:** Prozentuale Speziesverteilung der PrL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{Pr}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

Pr:F	Pr <sup>3+</sup>	[PrF] <sup>2+</sup>	
1:1	96,7	3,3	
Pr:NTA	Pr <sup>3+</sup>	PrNTA <sub>(aq)</sub>	
1:1	94,8	5,2	
Pr:EDTA	Pr <sup>3+</sup>	[PrEDTA] <sup>-</sup>	PrHEDTA <sub>(aq)</sub>
1:1	70,2	19,1	10,6

EDTA-Spezies verschiedener Lanthanoide deren Anteil zu höheren Ordnungszahlen zunimmt, was durch die steigenden Komplexbildungskonstanten zu erklären ist. Die kationenchromatographischen Trennungen der Modelllösungen und der Lösung mit Praseodym(III)-Ionen ohne Komplexbildner sind in Abbildung 43 dargestellt.



**Abbildung 43:** Kationenchromatographische Trennung der Modelllösungen von Praseodym.

Auch hier ergibt sich der gleiche Befund, wie bei den vorherigen Lanthanoiden. Es werden nur freie Lanthanoid-Ionen detektiert, was auf einen sehr schnellen Spezieszerfall schließen lässt. Von dieser Erklärung müssen, in Anbetracht der weiteren

Ergebnisse für die Ln-EDTA-Modelllösungen, die Pr-EDTA-Komplexe ausgenommen werden.

### Neodym

Tabelle 12 zeigt die prozentualen Speziesverteilungen der Neodym-Modelllösungen.

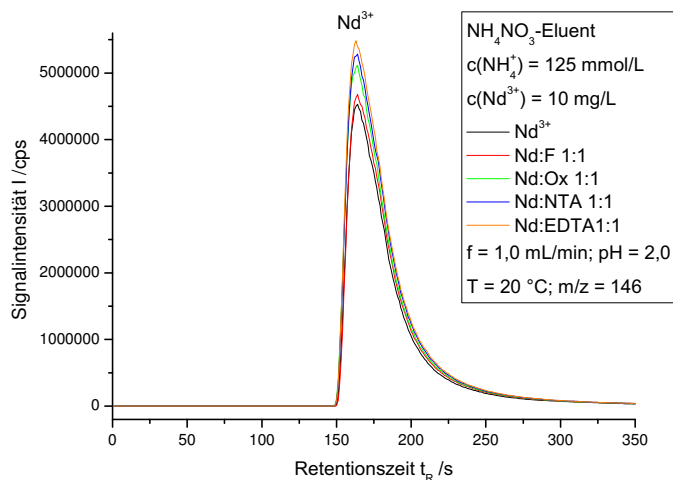
**Tabelle 12:** Prozentuale Speziesverteilung der NdL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{Nd}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

Nd:F	Nd <sup>3+</sup>	[NdF] <sup>2+</sup>	
1:1	96,1	3,9	
Nd:NTA	Nd <sup>3+</sup>	NdNTA <sub>(aq)</sub>	
1:1	91,9	8,1	
Nd:EDTA	Nd <sup>3+</sup>	[NdEDTA] <sup>-</sup>	NdHEDTA <sub>(aq)</sub>
1:1	63,7	25,3	11,0

Da keine  $K_K$ -Werte für Nd-Ox-Komplexe im Speziationsprogramm integriert und literaturbekannt sind, können keine Berechnungen für dieses Modellsystem angestellt werden. Die Nd-Modelllösungen (inklusive der nicht berechneten Oxalato-Lösung) und die Lösung mit freien Nd<sup>3+</sup>-Ionen wurden chromatographisch untersucht. Die erhaltenen Chromatogramme sind in Abbildung 44 zu sehen.

Der bisher erhaltene Trend der frühen Lanthanoiden lässt sich hier weiterhin beobachten. Keine der berechneten Spezies ist inert genug, um die chromatographische Trennung ohne Zerfall zu durchlaufen, wobei die Einschränkung bezüglich der EDTA-Komplexe bestehen bleibt. Es werden nur Nd<sup>3+</sup>-Ionen detektiert.

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen



**Abbildung 44:** Kationenchromatographische Trennung der Modelllösungen von Neodym.

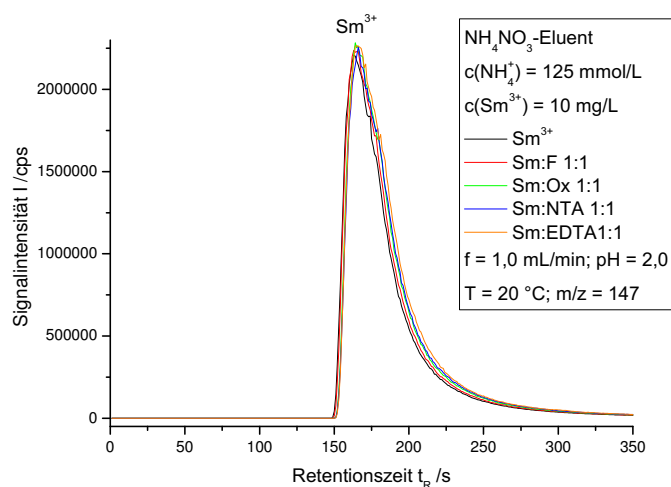
### Samarium

Für Samarium sind in Tabelle 13 die prozentualen Speziesverteilungen der Modelllösungen aufgelistet.

**Tabelle 13:** Prozentuale Speziesverteilung der SmL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{Sm}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

Sm:F	Sm <sup>3+</sup>	[SmF] <sup>2+</sup>	
1:1	95,7	4,3	
Sm:NTA	Sm <sup>3+</sup>	SmNTA <sub>(aq)</sub>	
1:1	88,0	12,0	
Sm:EDTA	Sm <sup>3+</sup>	[SmEDTA] <sup>-</sup>	SmHEDTA <sub>(aq)</sub>
1:1	43,2	39,5	17,3

Es ist zu sehen, dass die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes hin zu stärkerer Komplexbildung in Richtung der höheren Lanthanoiden weiter geht. In der EDTA-Modelllösung sind hier schon mehr als 50% der Samarium(III)-Ionen komplexiert. Die kationenchromatographischen Trennungen der Modelllösungen sind in Abbildung 45 dargestellt.



**Abbildung 45:** Kationenchromatographische Trennung der Modelllösungen von Samarium.

Es werden wiederum nur freie Samarium(III)-Ionen detektiert. Auch der Zerfall von Samarium-Komplexen ist anscheinend sehr viel schneller als die chromatographische Trennung.

## Europium

In Tabelle 14 sind die prozentualen Speziesanteile in den verschiedenen Modelllösungen für Europium zu sehen.

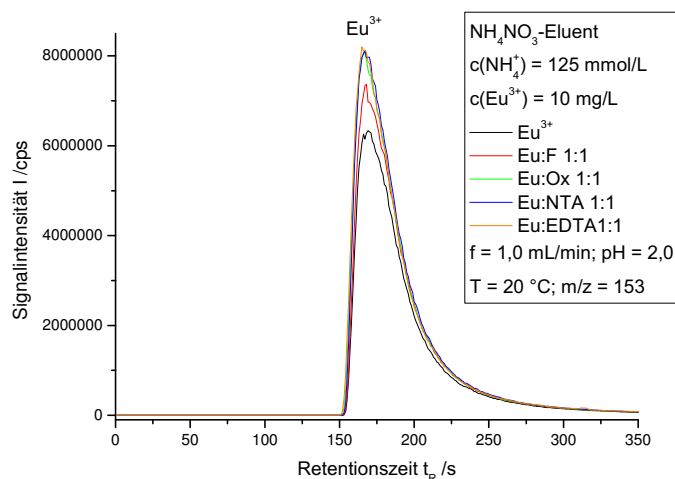
Hier fällt besonders die Berechnung für die Eu-NTA-Modelllösung auf, welche nur  $[\text{Eu}(\text{OH})\text{NTA}]^-$  vorhersagt. Dies ist, auch unter Berücksichtigung der benachbarten Lanthanoiden, überraschend. Es lässt sich aber damit erklären, dass der logarithmierte Werte der Komplexbildungskonstante von  $[\text{Eu}(\text{OH})\text{NTA}]^-$  20,08 beträgt, während dieser Wert für die weiteren Lanthanoiden zwischen 4 und 7 liegt. Es ist also stark anzuzweifeln, dass dieser Wert und somit auch die daraus resultierende Speziesverteilung korrekt ist. Aus dem kontinuierlichen Verlauf der Lanthanoiden wäre eine Speziesverteilung zu erwarten, in der ca. 12% der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen mit  $\text{NTA}^{3-}$  komplexiert sind und die restlichen Ionen frei vorliegen. Die weiteren Berechnungen für Europium decken sich mit den Erwartungen. In Abbildung 46 sind die chromatographischen Messungen zu sehen.

Es werden wiederum nur freie Metall-Ionen detektiert und es kann auf einen sehr

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

**Tabelle 14:** Prozentuale Speziesverteilung der EuL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{Eu}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

Eu:F	Eu <sup>3+</sup>	[EuF] <sup>2+</sup>	
1:1	95,2	4,8	
Eu:Ox	Eu <sup>3+</sup>	[EuOx] <sup>+</sup>	[EuOx <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
1:1	70,1	29,8	0,1
Eu:NTA	Eu <sup>3+</sup>	EuNTA <sub>(aq)</sub>	[Eu(OH)NTA] <sup>-</sup>
1:1	-	-	100,0
Eu:EDTA	Eu <sup>3+</sup>	[EuEDTA] <sup>-</sup>	EuHEDTA <sub>(aq)</sub>
1:1	38,1	45,6	16,3



**Abbildung 46:** Kationenchromatographische Trennung der Modelllösungen von Europium.

schnellen Spezieszerfall für die Modelllösungen mit Fluorid, Oxalat und NTA als Komplexbildner geschlossen werden. Die unterschiedlichen Signalhöhen und -integrale der verschiedenen Modelllösungen sind im Gerätedrift des ICP-MS begründet. Die Europiumkonzentration der Lösungen ist nahezu identisch.

### Gadolinium

Tabelle 15 zeigt die prozentualen Speziesverteilungen in den verschiedenen



Gadolinium-Modelllösungen.

**Tabelle 15:** Prozentuale Speziesverteilung der GdL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{Gd}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

Gd:F	$\text{Gd}^{3+}$	$[\text{GdF}]^{2+}$	
1:1	94,6	5,4	
Gd:Ox	$\text{Gd}^{3+}$	$[\text{GdOx}]^{+}$	$[\text{GdOx}_2]^{-}$
1:1	75,3	24,6	0,1
Gd:NTA	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{GdNTA}_{(\text{aq})}$	
1:1	88,1	11,9	
Gd:EDTA	$\text{Gd}^{3+}$	$[\text{GdEDTA}]^{-}$	$\text{GdHEDTA}_{(\text{aq})}$
1:1	36,3	49,4	14,3

Hier entsprechen die Berechnungen wieder den, aus dem Verlauf der Lanthanoiden abzuleitenden, Erwartungen. Als Besonderheit ist hier das Vorhandensein von  $[\text{GdF}_2]^{+}$  hervorzuheben. Diese Spezies kann berechnet werden, da im Gegensatz zu den anderen Lanthanoiden für Gadolinium die entsprechende Komplexbildungskonstante vorliegt. Der Anteil von  $[\text{GdF}_2]^{+}$  ist allerdings bei einem Gadolinium-zu-Fluorid-Verhältnis von 1:1 verschwindend gering. Die chromatographischen Untersuchungen sind in Abbildung 47 zu sehen.

Hier zeigt sich noch einmal das schon bekannte Ergebnis. Der Zerfall aller gebildeten Komplexe ist sehr viel schneller als die chromatographische Trennung und es werden nur  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen detektiert.

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

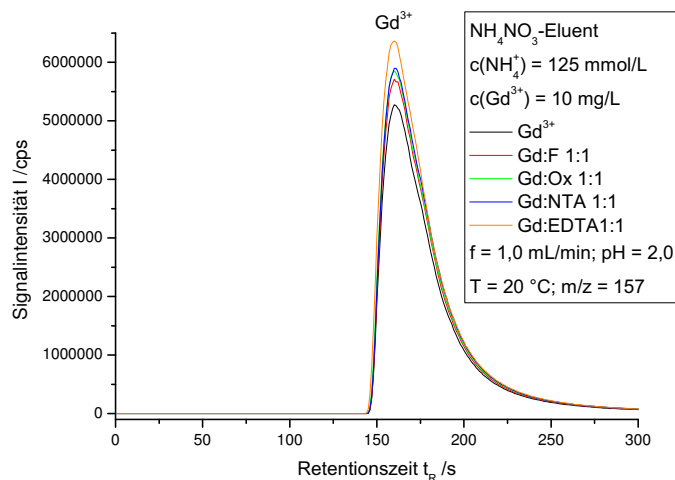


Abbildung 47: Kationenchromatographische Trennung der Modelllösungen von Gadolinium.

### Terbium

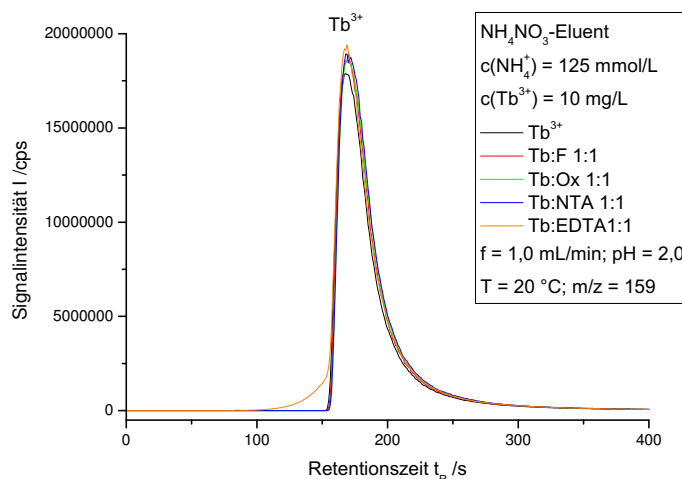
Die thermodynamischen Berechnungen für die Terbium-Modelllösungen sind in Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 16: Prozentuale Speziesverteilung der TbL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{Tb}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

Tb:F	Tb <sup>3+</sup>	[TbF] <sup>2+</sup>	
1:1	92,9	7,1	
Tb:Ox	Tb <sup>3+</sup>	[TbOx] <sup>+</sup>	[TbOx <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
1:1	62,8	37,1	0,1
Tb:NTA	Tb <sup>3+</sup>	TbNTA <sub>(aq)</sub>	
1:1	84,8	15,2	
Tb:EDTA	Tb <sup>3+</sup>	[TbEDTA] <sup>-</sup>	TbHEDTA <sub>(aq)</sub>
1:1	23,7	68,3	8,0

Die Speziesverteilung verschiebt sich immer weiter weg von den freien Lanthanoid-Ionen. Dies ist besonders für die EDTA-Modelllösung zu sehen, in welcher schon weniger als 25% der Terbium(III)-Ionen unkomplexiert vorliegen. Die Chromato-

gramme der Messungen der Modelllösungen sind in Abbildung 48 dargestellt.



**Abbildung 48:** Kationenchromatographische Trennung der Modelllösungen von Terbium.

Hier ist bei der Messungen der Tb-EDTA-Modelllösung etwas Neues zu beobachten. Es bildet sich eine Flanke am  $\text{Tb}^{3+}$ -Peak in Richtung niedrigerer Retentionszeiten aus. Über die genauen Ursachen dieser Beobachtung soll erst nach dem Screening aller Lanthanoiden-Komplexe nachgedacht werden. Die anderen Terbium-Komplexe zerfallen wiederum sehr viel schneller als die chromatographische Trennung.

## Dysprosium

In Tabelle 17 sind die prozentualen Anteile der einzelnen Spezies in den Dysprosium-Modelllösungen zu sehen.

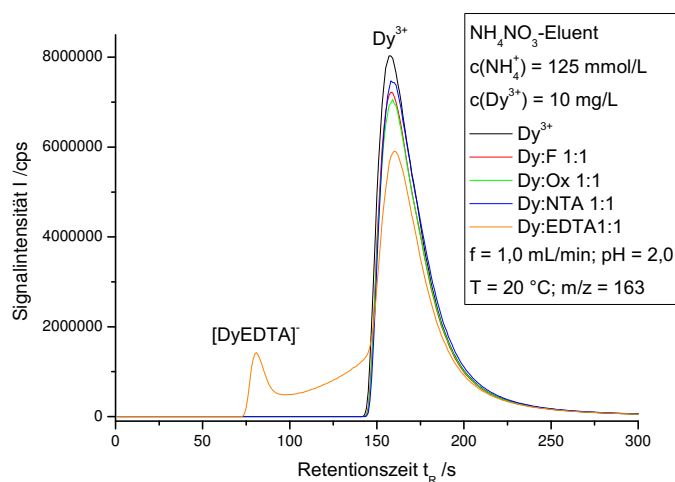
Bei der Speziesverteilung der Dysprosium-Modelllösungen sticht die Oxalato-Lösung heraus. Das nahezu vollständig unkomplexierte Vorliegen der  $\text{Dy}^{3+}$ -Ionen passt nicht in die Reihe der Lanthanoiden. Zum Teil können die Ergebnisse der Berechnung damit erklärt werden, dass der Wert der Komplexbildungskonstante für  $[\text{DyOx}]^+$  sehr viel größer ist als bei den restlichen Lanthanoiden (Abb. 40), und dass kein Wert für  $[\text{DyOx}_2]^-$  vorhanden ist. Da aber zu erwarten ist, dass die Oxalato-Komplexe nach der ionenchromatographischen Trennung aufgrund ihrer

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

**Tabelle 17:** Prozentuale Speziesverteilung der DyL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{Dy}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

Dy:F	Dy <sup>3+</sup>	[DyF] <sup>2+</sup>	
1:1	92,6	7,4	
Dy:Ox	Dy <sup>3+</sup>	[DyOx] <sup>+</sup>	
1:1	100,0	-	
Dy:NTA	Dy <sup>3+</sup>	DyNTA <sub>(aq)</sub>	
1:1	81,5	18,5	
Dy:EDTA	Dy <sup>3+</sup>	[DyEDTA] <sup>-</sup>	DyHEDTA <sub>(aq)</sub>
1:1	15,7	78,5	5,8

mangelnden Inertheit nicht mehr zu detektieren sind, wird auf eine genauere Untersuchung der Werte verzichtet. In Abbildung 49 sind die chromatographischen Messungen der Modelllösungen zu sehen.



**Abbildung 49:** Kationenchromatographische Trennung der Modelllösungen von Dysprosium.

Die Chromatogramme der Fluorido-, Oxalato- und NTA-Modelllösung zeigen das Ergebnis eines sehr schnellen Komplexzerfalls. Es werden nur  $\text{Dy}^{3+}$ -Ionen detektiert. Bei der Trennung der Dy-EDTA-Modelllösung hingegen wird ein zusätzlicher

Peak nahe der Totzeit erkannt, der  $[\text{DyEDTA}]^-$  zugeordnet wird. Zusätzlich dazu ist eine Wanne zwischen den beiden Peaks von  $[\text{DyEDTA}]^-$  und  $\text{Dy}^{3+}$  zu sehen. Ob diese durch einen langsameren Spezieszerfall während der Trennung oder durch eine andere Spezies hervorgerufen wird, soll später geklärt werden.

## Holmium

Tabelle 18 zeigt die prozentuale Speziesverteilung der Holmium-Modelllösungen.

**Tabelle 18:** *Prozentuale Speziesverteilung der HoL-Modelllösungen;  $\text{pH} = 2$ ;  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $c(\text{Ho}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .*

Ho:F	Ho <sup>3+</sup>	[HoF] <sup>2+</sup>		
1:1	92,0	8,0		
Ho:NTA	Ho <sup>3+</sup>	HoNTA <sub>(aq)</sub>		
1:1	77,8	22,2		
Ho:EDTA	Ho <sup>3+</sup>	[HoEDTA] <sup>-</sup>	HoHEDTA <sub>(aq)</sub>	
1:1	12,1	84,0	3,9	

Für Holmium fehlen die Komplexbildungskonstanten der Oxalato-Komplexe, weshalb keine thermodynamische Berechnung für diese Modelllösung durchgeführt werden konnte. Die restlichen Berechnungen entsprechen den Erwartungen. In Abbildung 50 sind die Chromatogramme der Modelllösungen dargestellt.

Die chromatographische Trennung der EDTA-Modelllösung zeigt zwei Signale, die  $[\text{HoEDTA}]^-$  und  $\text{Ho}^{3+}$  zuzuordnen sind. Dazwischen ist eine Wanne, deren Herkunft noch zu klären ist, zu sehen. Die anderen Chromatogramme zeigen, wie erwartet, nur freie Holmium(III)-Ionen, was auf einen sehr schnellen Komplexzerfall der berechneten Spezies schließen lässt.

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

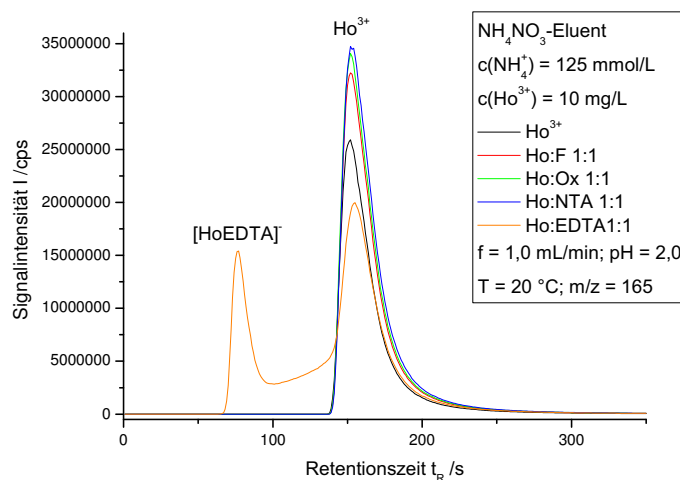


Abbildung 50: Kationenchromatographische Trennung der Modelllösungen von Holmium.

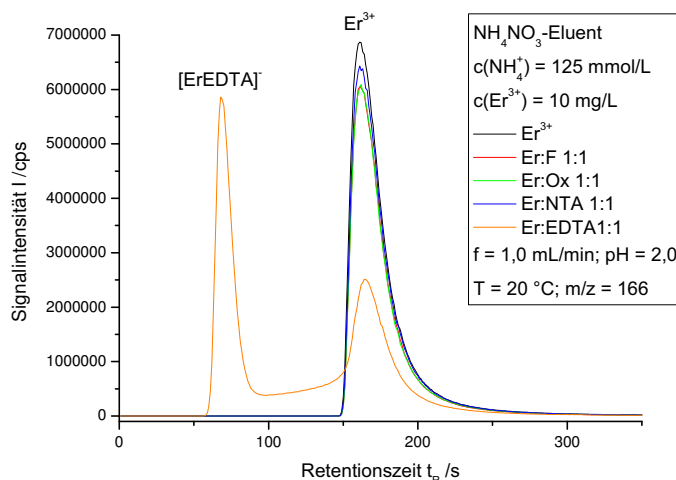
### Erbium

Die prozentuale Speziesverteilung der Erbium-Modelllösungen ist in Tabelle 19 zu sehen.

Tabelle 19: Prozentuale Speziesverteilung der ErL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ °C}$ ;  $c(\text{Er}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

Er:F	Er <sup>3+</sup>	[ErF] <sup>2+</sup>
1:1	91,8	8,2
Er:NTA	Er <sup>3+</sup>	ErNTA <sub>(aq)</sub>
1:1	73,1	26,9
Er:EDTA	Er <sup>3+</sup>	[ErEDTA] <sup>-</sup>
1:1	8,6	91,4

Zu diesen thermodynamischen Berechnungen sind zwei Anmerkungen zu machen. Zum einen liegen keine Komplexbildungskonstanten für Erbium-Oxalato-Spezies vor, und zum anderen ist  $\text{ErHEDTA}_{(\text{aq})}$  nicht literaturbekannt, was für alle späteren Lanthanoide ab Erbium gilt. Die Chromatogramme der IC-Messungen der Modelllösungen sind in Abbildung 51 zu sehen.



**Abbildung 51:** Kationenchromatographische Trennung der Modelllösungen von Erbium.

Die Fluorido-, Oxalato- und NTA-Modelllösungen zeigen nur freie  $\text{Er}^{3+}$ -Ionen, was auf einen sehr schnellen Komplexzerfall schließen lässt, und die Er-EDTA-Lösung zeigt zwei chromatographische Signale, die sich  $[\text{ErEDTA}]^-$  und  $\text{Er}^{3+}$  zuordnen lassen. Auch hier ist eine Wanne zwischen den beiden Peaks zu sehen.

## Thulium

In Tabelle 20 sind die prozentualen Speziesanteile der verschiedenen Thulium-Spezies in den verwendeten Modelllösungen aufgelistet.

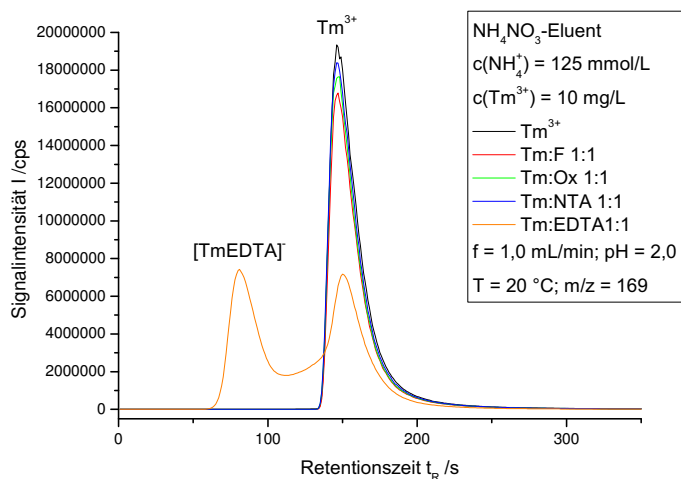
Die thermodynamischen Berechnungen der Speziesverteilung zeigen die, aus den Trends der vorherigen Lanthanoiden zu erwartenden, Ergebnisse. Auch hier ist keine Komplexbildungskonstante für  $\text{TmHEDTA}_{(\text{aq})}$  bekannt. Die chromatographischen Trennungen der Modelllösungen sind in Abbildung 52 dargestellt.

Die Trennung der Thulium-EDTA-Modelllösung zeigt ein ausgeprägtes Signal in der Totzeit, welches dem  $[\text{TmEDTA}]^-$  zugerechnet werden kann. Zusätzlich ist das  $\text{Tm}^{3+}$ -Signal und eine Wanne zwischen den beiden chromatographischen Peaks zu sehen. Die anderen Modelllösungen weisen nur freie Thulium(III)-Ionen auf, was für einen sehr schnellen Komplexzerfall spricht.

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

**Tabelle 20:** Prozentuale Speziesverteilung der TmL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{Tm}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

Tm:F	Tm <sup>3+</sup>	[TmF] <sup>2+</sup>		
1:1	91,5	8,5		
Tm:Ox	Tm <sup>3+</sup>	[TmOx] <sup>+</sup>	[TmOx <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	
1:1	57,9	41,9	0,2	
Tm:NTA	Tm <sup>3+</sup>	TmNTA <sub>(aq)</sub>		
1:1	66,9	33,1		
Tm:EDTA	Tm <sup>3+</sup>	[TmEDTA] <sup>-</sup>		
1:1	5,4	94,6		



**Abbildung 52:** Kationenchromatographische Trennung der Modelllösungen von Thulium.

## Ytterbium

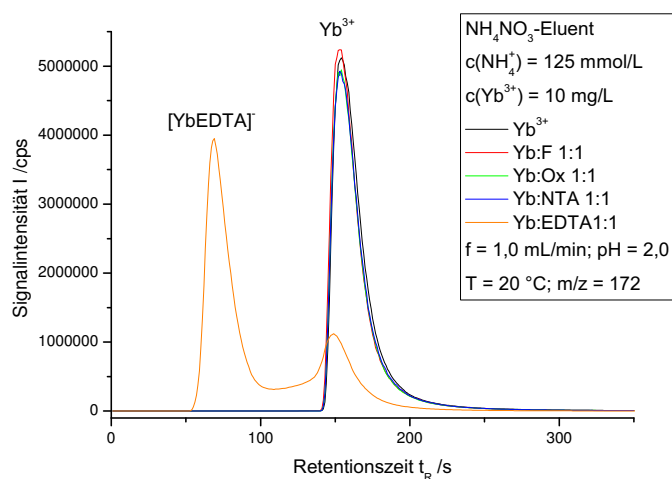
Tabelle 21 zeigt die prozentuale Speziesverteilung der Ytterbium-Modelllösungen.

Hier fehlt ebenfalls die Komplexbildungskonstante für YbEDTA<sub>(aq)</sub>. Allerdings liegt der Anteil des freien Yb<sup>3+</sup> bei der Yb-EDTA-Modelllösung im erwarteten Bereich. In Abbildung 53 sind die Chromatogramme der IC-Messungen zu sehen.



**Tabelle 21:** Prozentuale Speziesverteilung der YbL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{Yb}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

Yb:F	Yb <sup>3+</sup>	[YbF] <sup>2+</sup>		
1:1	91,4	8,6		
Yb:Ox	Yb <sup>3+</sup>	[YbOx] <sup>+</sup>	[YbOx <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	
1:1	64,6	35,1	0,3	
Yb:NTA	Yb <sup>3+</sup>	YbNTA <sub>(aq)</sub>		
1:1	61,8	38,2		
Yb:EDTA	Yb <sup>3+</sup>	[YbEDTA] <sup>-</sup>		
1:1	4,5	95,5		

**Abbildung 53:** Kationenchromatographische Trennung der Modelllösungen von Ytterbium.

Die Fluorido-, Oxalato- und NTA-Modelllösung zeigen nach der IC-Trennung nur das  $\text{Yb}^{3+}$ -Signal, was mit einer sehr schnellen Speziesdesintegration zu erklären ist. Die Yb-EDTA-Lösung ergibt zwei Signale, die  $[\text{YbEDTA}]^-$  und  $\text{Yb}^{3+}$  zugeordnet werden können. Ebenfalls ist die Ausbildung einer Wanne zwischen den beiden Peaks zu beobachten.

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

### Lutetium

Die thermodynamischen Berechnungen der Speziesverteilung der Modelllösungen von Lutetium sind in Tabelle 22 aufgelistet.

**Tabelle 22:** Prozentuale Speziesverteilung der LuL-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $c(\text{Lu}^{3+}) = 10\text{ mg/kg}$ .

Lu:F	Lu <sup>3+</sup>	[LuF] <sup>2+</sup>	
1:1	91,0	9,0	
Lu:Ox	Lu <sup>3+</sup>	[LuOx] <sup>+</sup>	[LuOx <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
1:1	72,6	27,1	0,2
Lu:NTA	Lu <sup>3+</sup>	LuNTA <sub>(aq)</sub>	
1:1	57,6	42,4	
Lu:EDTA	Lu <sup>3+</sup>	[LuEDTA] <sup>-</sup>	
1:1	3,4	96,6	

Die Berechnungen zeigen hier, dass sich die Speziesverteilung im Verlauf der Lanthanoiden immer mehr in Richtung der Komplexbildung verschiebt. Im NTA-Modell liegen hier mehr als 42% der Lutetium(III)-Ionen komplexiert vor, im EDTA-Modell sind nur noch gut 3% davon nicht komplexiert. Die kationenchromatographischen Trennungen der Modelllösungen sind in Abbildung 54 zusammengefasst.

Die Trennung der Lu-EDTA-Lösung zeigt ein ausgeprägtes [LuEDTA]<sup>-</sup>-Signal, das aber einen geringeren prozentualen Anteil als berechnet aufweist, und einen kleineren Lu<sup>3+</sup>-Peak, während die anderen Modelllösungen nur freie Lutetium(III)-Ionen aufweisen, was bei diesen Modelllösungen auf einen Komplexzerfall hindeutet, der sehr viel schneller ist als die chromatographische Trennung.

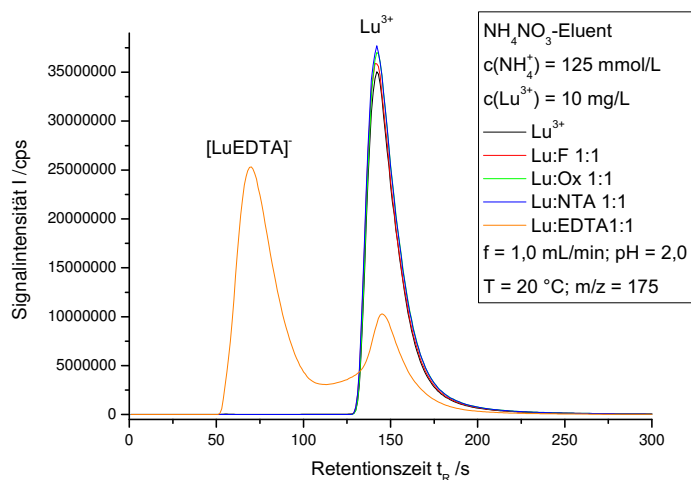


Abbildung 54: Kationenchromatographische Trennung der Modelllösungen von Lutetium.

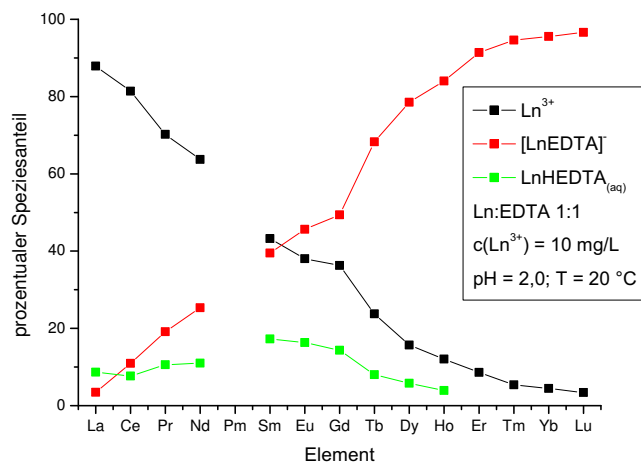
### Zusammenfassung der berechnete Speziesverteilung und des Kationen-Screening der Lanthanoide

In diesem Abschnitt sollen kurz die bisherigen Ergebnisse der Betrachtung der Lanthanoiden-Komplexe erläutert werden. Für die thermodynamische Berechnung wird hier nur die Speziesverteilung der Lanthanoiden-EDTA-Modelllösungen zusammengefasst, da alle anderen Komplexe kinetisch nicht ausreichend inert für die chromatographische Trennung sind. In Abbildung 55 ist die prozentuale Speziesverteilung für die betrachteten Modelllösungen dargestellt.

Es ist ein kontinuierlicher Verlauf der Speziesverteilung zu beobachten, der erwartungsgemäß mit der Entwicklung der Komplexbildungskonstanten einhergeht (s. Abb. 40). Ein leichter Bruch in diesem Verlauf erfolgt zwischen Gadolinium und Terbium.

In Abbildung 56 sind die Chromatogramme der Ln-EDTA-Modelllösungen, bei denen nicht nur der  $\text{Ln}^{3+}$ -Peak zu sehen war, dargestellt. Diese Chromatogramme wurden vor der Darstellung auf gleichen Flächeninhalt normiert. Es ist zu erkennen, dass die relative Signalthöhe des  $[\text{LnEDTA}]^-$ -Signales mit zunehmender Ordnungszahl des Zentralteilchens zunimmt. Dieser grundlegende Trend entspricht der thermodynamischen Berechnung der Speziesverteilung. Allerdings sind in allen hier gezeigten Modelllösungen die Ln-EDTA-Spezies unterbestimmt, das heißt,

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen



**Abbildung 55:** Berechnete, prozentuale Speziesverteilung der Ln-EDTA-Modelllösungen.

dass das Integral des Signals - soweit es bestimmbar ist - relativ zum Gesamtintegral zu gering ist. Eine genauere Betrachtung davon soll aber erst nach der Auswertung der anionenchromatographischen Trennungen im nächsten Abschnitt erfolgen. Außerdem ist zu sehen, dass sich die Retentionszeit des ersten Signals mit zunehmender Ordnungszahl verschiebt. Eine mögliche Erklärung hierfür sind die Unterschiede in der kombinierten Ladung des Signals. Aus den thermodynamischen Berechnungen geht hervor, dass der Anteil an  $\text{LnHEDTA}_{(\text{aq})}$  mit steigender Ordnungszahl abnimmt. Auch wenn diese Komplexbildungskonstante für die letzten Lanthanoiden fehlt, kann von einer Fortsetzung des Trends ausgegangen werden. Eine Abnahme des Anteils von  $\text{LnHEDTA}_{(\text{aq})}$  führt zu einer stärker negativen, kombinierten Ladung der Spezies, die dem Signal zugrunde liegen und sich sehr schnell ineinander umwandeln. Diese Ladung vermindert die möglichen, sekundären Wechselwirkungen des ungeladenen Komplexes mit dem Säulenmaterial. Für eine genauere Untersuchung dieses Sachverhalts müsste die Ladung des Analyten mittels Variation der Eluentkonzentration ermittelt werden, worauf hier verzichtet werden soll.

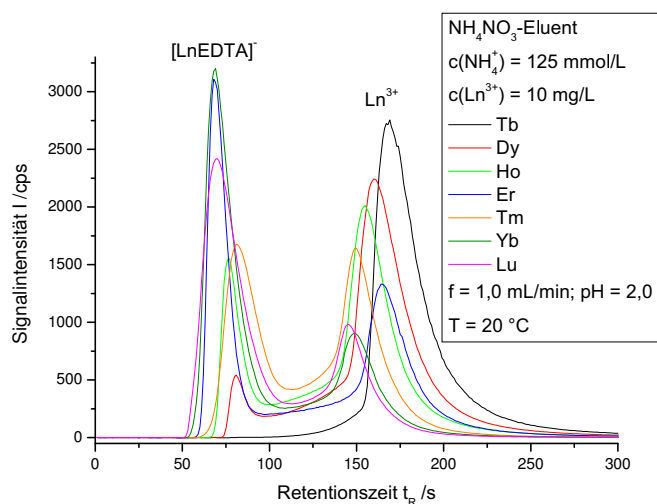


Abbildung 56: Kationenchromatographische Trennungen der Ln-EDTA-Modelllösungen.

### 5.5.3 Betrachtung ausgewählter Ln-Modelllösungen mittels Anionenaustauschchromatographie und Flussratenvariation

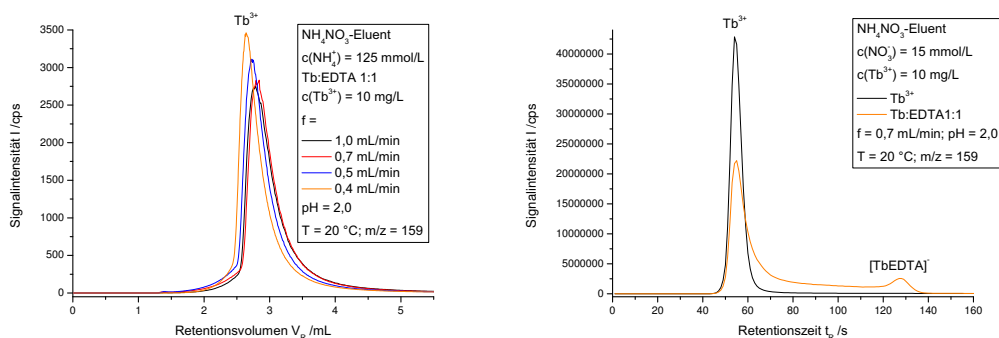
In diesem Abschnitt sollen die Ln-EDTA-Modelllösungen, die bei der kationenchromatographischen Trennung nicht nur ein Signal des freien  $\text{Ln}^{3+}$ -Ions zeigten, genauer untersucht werden. Dazu werden zum einen die Flussraten bei der Kationentrennung variiert, und zum anderen eine Anionentrennung durchgeführt. Dabei kommt für die Kationentrennung weiterhin die Säule EKD\_191 und für die Anionentrennung die kommerziell erhältliche StarIon zum Einsatz. Die Flussratenvariation führt zu einer Änderung der Aufenthaltsdauer der Analyten auf der Säule, ohne dass dieser Effekt durch eine Veränderung anderer äußerer Parameter, wie der Eluentkonzentration, erreicht werden muss. Die chemische Zusammensetzung sowohl der Modelllösung als auch des Trennsystems können gleich bleiben. Abschließend werden dann die Ergebnisse für die Lanthanoide zusammenfassend verglichen.

#### Tb-EDTA-Modelllösung

In Abbildung 48 ist zu sehen, dass sich in der kationenchromatographischen Trennung zusätzlich zum  $\text{Tb}^{3+}$ -Signal ein Weiteres im Chromatogramm ausbildet. Die

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

dort untersuchte Modelllösung wurde auch bei anderen Flussraten untersucht, um zu sehen, ob sich das  $[\text{TbEDTA}]^-$ -Signal mit der Aufenthaltsdauer auf der Säule verändert. Bei einem Analyten, der einer Speziesdesintegration während der Trennung unterworfen ist, sollte das Signal mit abnehmender Flussrate und somit zunehmender Reaktionszeit abnehmen. Diese Untersuchung ist in Abbildung 57 zu sehen. Dort ist auch die anionenchromatographische Trennung einer Tb-EDTA-Modelllösung dargestellt.



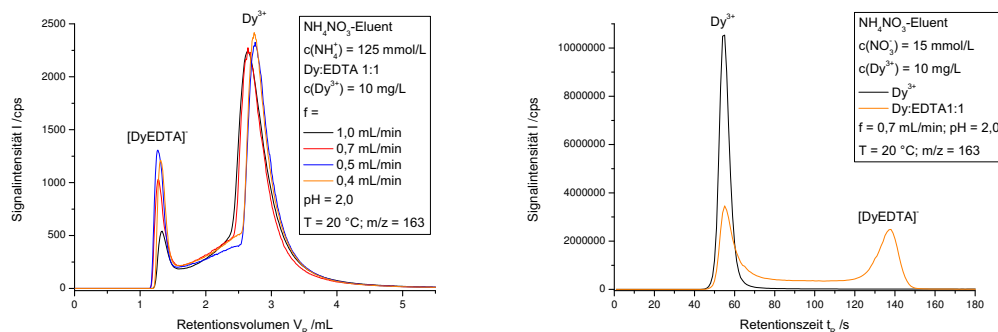
**Abbildung 57:** Kationenchromatographische Trennung von Tb-EDTA bei verschiedenen Flussraten (links) und Anionenaustauschchromatographie (rechts).

Bei dem Vergleich der Flussraten ist zu sehen, dass sich die Chromatogramme bei einer Auftragung gegen das Retentionsvolumen sehr ähnlich sind. Die Flussrate, und somit die Retentionszeit hat hier keinen Einfluss auf die Speziesverteilung. Die anionenchromatographische Trennung zeigt auch einen kleinen Anteil an  $[\text{TbEDTA}]^-$  neben freiem Terbium(III) und eine Wannenbildung zwischen den beiden Spezies. Da sich diese unabhängig von der Reaktionszeit zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass diese Wanne durch Hydroxy-Komplexe hervorgerufen wird, die in der thermodynamischen Berechnung aufgrund fehlender Komplexbildungskonstanten nicht vorhergesagt wurden.

### Dy-EDTA-Modelllösung

Bei dem ersten Kationen-Screening der Dysprosium-Modelllösungen in Abbildung 49 ist im Gegensatz zum Terbium ein deutliches Signal bei der Totzeit zu erkennen, welches  $[\text{DyEDTA}]^-$  zugeordnet wurde. Diese Modelllösung wurde ebenfalls bei verschiedenen Flussraten in der Kationen- und bei einer ausgewählten

Flussrate in der Anionenchromatographie untersucht. In Abbildung 58 sind die erhaltenen Chromatogramme zu sehen.



**Abbildung 58:** Kationenchromatographische Trennung von Dy-EDTA bei verschiedenen Flussraten (links) und Anionenaustauschchromatographie (rechts).

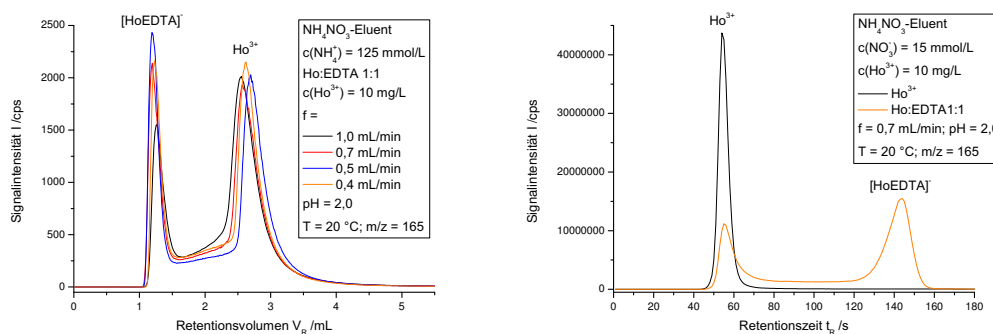
Hier ist ein Effekt zu beobachten, der auch bei den nächsten Elementen zu beobachten ist, für den aber noch keine ausreichende Erklärung gefunden werden konnte. Die Kationen-Trennungen bei allen Flussraten außer  $f = 1,0 \frac{mL}{min}$  entsprechen einander und auch deren Integrale stimmen überein, während die Messung bei der schnellsten Flussrate einen kleineren Anteil an  $[DyEDTA]^-$ -Komplexen aufweist. Die Unterschiede in der Form der Wanne zwischen den beiden Peaks lassen sich mithilfe der Signalform der Einzelpeaks erklären, da die Messungen bei  $f = 1,0 \frac{mL}{min}$  sehr breite Signale ergeben, die auf die Zerstäuber-Charakteristika des ICP-MS zurückzuführen sind. Die anionenchromatographische Trennung einer Modelllösung, die in Bezug auf die Metall- und Ligandkonzentration der Lösung entspricht, die kationenchromatographisch untersucht wurde, zeigt  $[DyEDTA]^-$  neben freien  $Dy^{3+}$ -Ionen und einer Wanne zwischen den Peaks. Die Lösungen unterscheiden sich nur darin, dass bei der Kationen-Trennung mit Eluent aufgefüllt worden ist, der eine Eluentkonzentration von  $c_E = 125 \frac{mmol}{L}$  aufweist, während diese bei der Anionentrennung  $15 \frac{mmol}{L}$  betrug. Der dabei erhaltene pH-Wert ist jeweils 2,0. Auf die systematischen Unterschiede zwischen Anionen- und Kationen-Trennung soll im Anschluss an die Einzelelementbetrachtung eingegangen werden.

### Ho-EDTA-Modelllösung

Abbildung 50 zeigt im ersten Kationen-Screening einen ausgeprägten  $[HoEDTA]^-$ -

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

Peak. In Abbildung 59 ist diese Modelllösung bei verschiedenen Flussraten genauer untersucht worden. Auch ist die Anionen-Trennung einer Ho-EDTA-Modelllösung zu sehen.



**Abbildung 59:** Kationenchromatographische Trennung von Ho-EDTA bei verschiedenen Flussraten (links) und Anionenaustauschchromatographie (rechts).

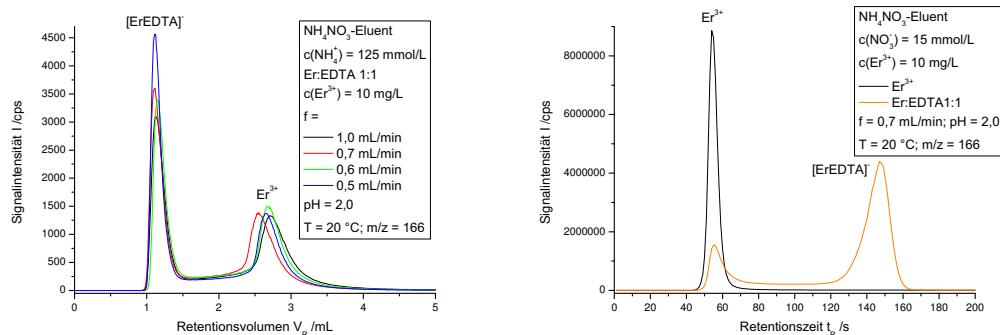
In dieser Abbildung sind die beiden Beobachtungen, die schon für die Dy-EDTA-Modelllösungen erhalten worden sind, wieder zu sehen, nämlich das veränderte Aussehen der Kationen-Trennung bei  $f = 1,0 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$  im Vergleich zu den anderen Flussraten, und der höhere Speziesanteil von  $[\text{HoEDTA}]^-$  in der Anionenaustauschchromatographie. Sonst entsprechen sich die Kationen-Trennungen trotz unterschiedlicher Flussraten und somit Reaktionszeit, was ein Hinweis darauf ist, dass keine Speziesdesintegration abläuft.

### Er-EDTA-Modelllösung

In Abbildung 51 zeigte die Erbium-EDTA-Modelllösung im Gegensatz zu den Lösungen mit anderen Komplexbildnern ein Signal zusätzlich zum freien Erbium(III). Dieses Signal und die zugrunde liegenden  $[\text{ErEDTA}]^-$ -Ionen wurden genauer mittels der Anionenchromatographie und einer Flussvariation in der Kationenchromatographie untersucht. Die erhaltenen Chromatogramme sind in Abbildung 60 zu sehen.

Hier sticht die Kationen-Trennung bei  $f = 0,5 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$  heraus. Das  $[\text{ErEDTA}]^-$ -Signal weist zwar eine größere Signalthöhe auf, als die anderen Messungen. Dieser Effekt wird durch eine geringere Peakbreite in der hier verwendeten Auftragung gegen das Retentionsvolumen relativiert, weshalb nur eine geringfügig größere Peakfläche für



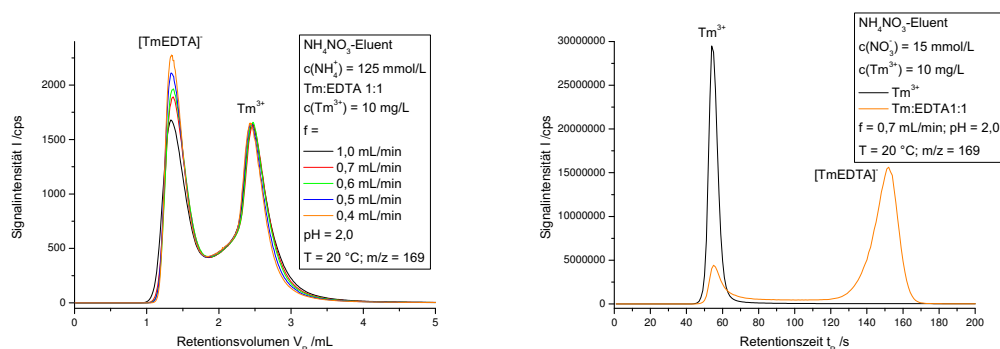


**Abbildung 60:** Kationenchromatographische Trennung von Er-EDTA bei verschiedenen Flussraten (links) und Anionenaustauschchromatographie (rechts).

diese Flussrate erhalten wird. Die Anionen-Trennung zeigt wieder einen größeren Anteil an [ErEDTA]<sup>-</sup> als die Kationen-Trennung.

### Tm-EDTA-Modelllösung

Beim ersten Kationen-Screening zeigte die Thulium-EDTA-Modelllösung in Abbildung 52 fast nur den [TmEDTA]<sup>-</sup>-Komplex. Die Ergebnisse der Untersuchung dieser Modelllösung auf einer Anionentauschersäule und bei verschiedenen Flussraten in der Kationenchromatographie sind in Abbildung 61 zu sehen. Eine Einschätzung



**Abbildung 61:** Kationenchromatographische Trennung von Tm-EDTA bei verschiedenen Flussraten (links) und Anionenaustauschchromatographie (rechts).

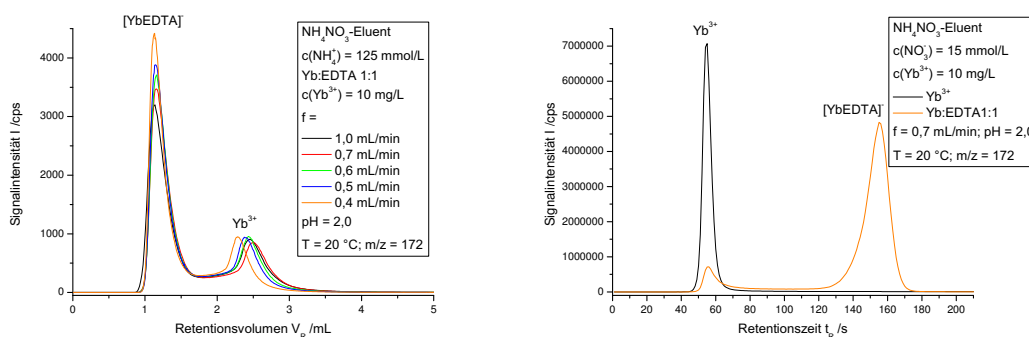
der prozentualen Peakflächen in der Kationenchromatographie in Abbildung 61 ist nur schwer möglich, da das Tailing des [TmEDTA]<sup>-</sup>-Peaks und die Wanne zwischen den Signalen ineinander übergehen. Bei der Anionen-Trennung sind ca. 80% des

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

Gesamtintegrals im  $[\text{TmEDTA}]^-$ -Signal vereint, während jeweils ca. 10% den Peak des freien Thulium(III) und der Wanne ausmachen.

### Yb-EDTA-Modelllösung

Abbildung 53 zeigte für die Yb-EDTA-Modelllösung zwei Signale, zum einen das freie  $\text{Yb}^{3+}$  und zum anderen der  $[\text{YbEDTA}]^-$ -Komplex. Zusätzlich dazu war eine Wannenbildung zwischen den Peaks zu erkennen. In Abbildung 62 sind weitere Untersuchungen der Ytterbium-EDTA-Lösung mithilfe der Anionen- und Kationenaustauschchromatographie dargestellt. Hier ist der  $\text{Yb}^{3+}$ -Peak im Gegensatz



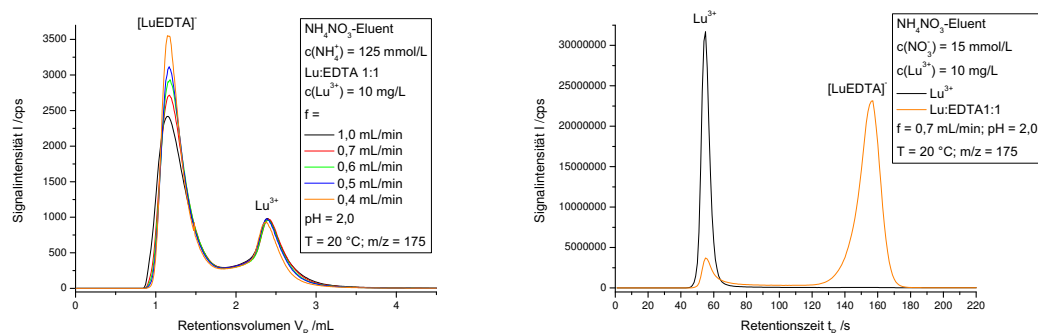
**Abbildung 62:** Kationenchromatographische Trennung von Yb-EDTA bei verschiedenen Flussraten (links) und Anionenaustauschchromatographie (rechts).

zur Thulium-Modelllösung wieder klar auszumachen, was dem eigentlichen Trend der thermodynamischen Stabilitäten widerspricht, der eine kontinuierliche Zunahme des Speziesanteils des EDTA-Komplexes mit steigender Ordnungszahl innerhalb der Lanthanoiden erwarten lässt. Zwischen Thulium und Ytterbium ist dieser Trend in den gezeigten Messungen unterbrochen. Die anionenchromatographische Trennung zeigt wieder einen größeren Anteil an Komplex-Spezies als die Kationentrennung.

### Lu-EDTA-Modelllösung

Als letztes Element in der Reihe der Lanthanoiden soll das Lutetium in der Lu-EDTA-Modelllösung genauer untersucht werden. Diese Modelllösung zeigte in Abbildung 54 einen ausgeprägten  $[\text{LuEDTA}]^-$ -Peak und ein kleineres  $\text{Lu}^{3+}$ -Signal. In

Abbildung 63 ist wiederum die Anionen-Trennung und die Variation der Flussrate in der Kationen-Trennung zu sehen. Bei der Kationen-Trennung nimmt an-



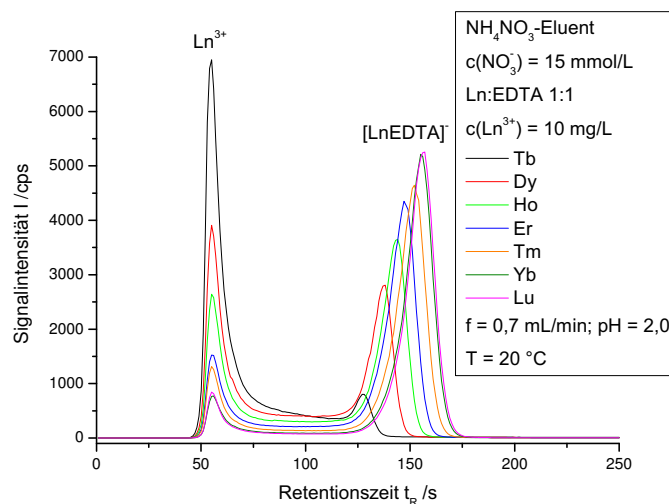
**Abbildung 63:** Kationenchromatographische Trennung von Lu-EDTA bei verschiedenen Flussraten (links) und Anionenaustauschchromatographie (rechts).

dern sich die prozentualen Peak-Flächen der beiden Signale und der Wanne in Abhängigkeit von der Flussrate kaum. Mit zunehmender Flussrate ist zwar eine Verringerung der Peakhöhe von [LuEDTA]<sup>-</sup> zu erkennen, die allerdings mit einer Verbreiterung des Peaks einhergeht und somit keinen Einfluss auf die Fläche hat. Die Anionen-Trennung zeigt ein deutliches Lu<sup>3+</sup>-Signal neben dem dominanten [LuEDTA]<sup>-</sup>-Peak.

### Vergleich der anionenchromatographischen Trennungen der Ln-EDTA-Komplexe

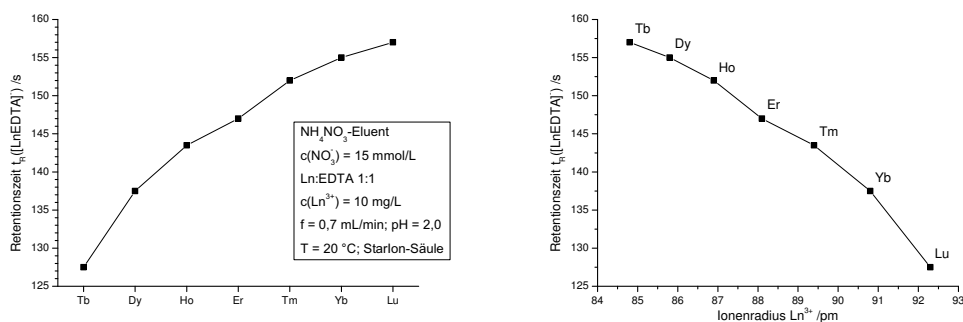
In Abbildung 64 sind die normierten und basislinienkorrigierten Chromatogramme der Ln-EDTA-Modelllösungen mit einem molaren Verhältnis von Metall-zu-Ligand von 1:1 dargestellt.

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen



**Abbildung 64:** Anionenchromatographische Trennungen der  $\text{Ln-EDTA}$ -Modelllösungen.

Zwei allgemeine Trends lassen sich sehr gut in dieser Abbildung aufzeigen. Zum einen nimmt die Retentionszeit des  $[\text{LnEDTA}]^-$ -Komplexes mit steigender Ordnungszahl zu, und zum anderen steigt der prozentuale Speziesanteil dieses Komplexes ebenfalls mit der Ordnungszahl. Beide Effekte lassen sich größtenteils aus der Entwicklung der Ionenradien der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen erklären. In Abbildung 65 sind die Retentionszeiten der Komplexe sowohl in Abhängigkeit von der Ordnungszahl, als auch vom Ionenradius aufgetragen.

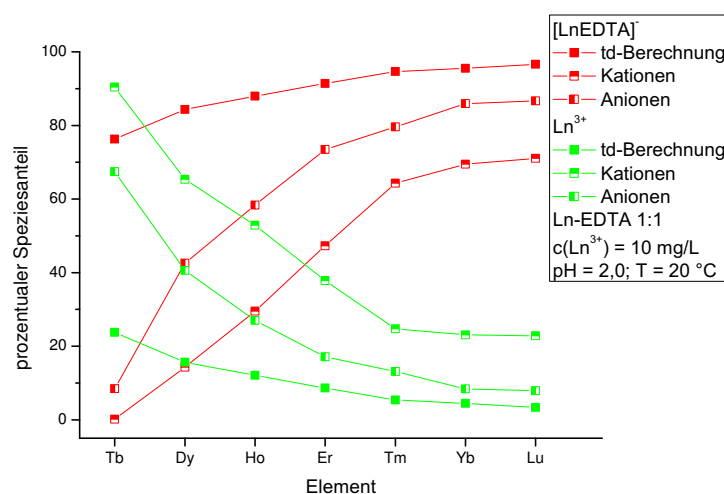


**Abbildung 65:** Darstellung der Retentionszeit der verschiedenen  $[\text{LnEDTA}]^-$ -Komplexe gegen das Element des Zentralteilchens (links) und gegen den Ionenradius von  $\text{Ln}^{3+}$  (rechts).

In Abbildung 12 im Abschnitt 4.10 wurde gezeigt, dass die Ionenradien der  $\text{Ln}^{3+}$ -

Ionen mit zunehmender Ordnungszahl abnehmen. Diese kleiner werdenden Ionenradien bewirken in wässriger Lösung, dass sich mit steigender Ordnungszahl größere Hydrathüllen um die Ionen bilden. Für die Anionenaustauschchromatographie führt dies zu einem geringeren Ladungs-zu-Volumen-Verhältnis und somit zu geringerer Retention und längeren Retentionszeiten der  $[\text{LnEDTA}]^-$ -Komplexe. Durch den abnehmenden Ionenradius weisen die Ionen an sich eine höhere Ladungsdichte mit zunehmender Ordnungszahl auf. Die  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen können hauptsächlich elektrostatische Wechselwirkungen mit den Liganden eingehen, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in den 4f-Orbitalen sehr kernnah ist, und somit keine teilweise befüllten Orbitale für Wechselwirkungen mit Liganden zur Verfügung stehen. Deshalb nimmt die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung mit steigender Ordnungszahl zu, was sich im prozentualen Speziesanteil der  $[\text{LnEDTA}]^-$ -Komplexe widerspiegelt.

Um nun die Ergebnisse der Kationen- und Anionen-Trennungen vergleichen zu können, sind diese in Abbildung 66 zusammen mit der thermodynamischen Berechnung der Speziesverteilung dargestellt.



**Abbildung 66:** Vergleich der ermittelten Speziesverteilungen der Ln-EDTA-Modelllösungen aus Kationen- und Anionen-Trennung und thermodynamischer Berechnung.

Zur Ermittlung dieser Daten wurden die zwei chromatographischen Peaks der jeweiligen Messungen mithilfe einer EMG-Anpassung gefittet und die erhaltenen In-

## 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

---

tegrale in Relation zum Gesamtintegral gesetzt. Bei der Kationen-Trennung sind die Mittelwerte der Messreihe zur Flussratenvariation dargestellt.

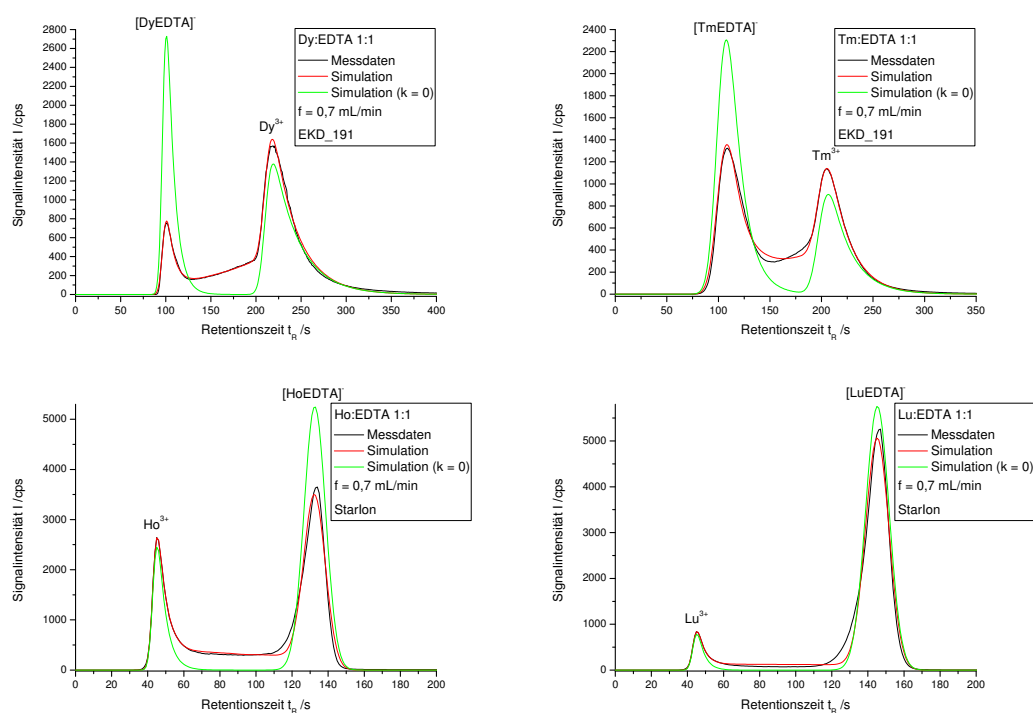
Es ist zu erkennen, dass sich beide Messreihen zu höheren Ordnungszahlen hin der thermodynamisch berechneten Speziesverteilung annähern, wobei die Ergebnisse der Anionenaustauschchromatographie näher an der Berechnung liegen, als die der Kationen-Trennung. Diese Abweichungen sind im Auftreten des Plateaus zwischen den beiden chromatographischen Signalen begründet, dessen Herkunft nicht hinreichend geklärt ist. Dieser Anteil fehlt jeweils beim Speziesanteil von  $[\text{LnEDTA}]^-$ . Das Plateau ist in der Kationen- ausgeprägter als in der Anionenaustauschchromatographie, was dem Trend der Abweichungen von den berechneten Daten entspricht. Die thermodynamische Berechnung der Speziesverteilung sagt keine weiteren Komplexe voraus und auch bei der chromatographischen Untersuchung der Modelllösungen ohne Komplexbildner konnte kein Signal im Bereich der Wanne detektiert werden, was gegen das Auftreten von Hydroxo-Komplexen spricht.

### 5.5.4 Untersuchung der LnEDTA-Chromatogramme mittels Simulation der Speziesdesintegration

Die Chromatogramme der LnEDTA-Modelllösungen in den vorherigen Abschnitten weisen eine Form auf, die Ergebnissen von Trennungen weniger inerter Komplexe ähnlich ist. Besonders die Ausbildung eines Plateaus zwischen den beiden chromatographischen Signalen von  $[\text{LnEDTA}]^-$  und  $\text{Ln}^{3+}$  gibt einen Hinweis auf das Auftreten einer Reaktion während der Messung. Dieses Plateau tritt sowohl in der Kationen- als auch in der Anionenaustauschchromatographie auf. Dies lässt darauf schließen, dass es mit einer der Spezies, die chromatographisch detektiert werden, in Verbindung steht. In diesem Abschnitt sollen mithilfe der Simulation des Komplexzerfalls (Abs. 5.3) einige der Chromatogramme der LnEDTA-Modelllösungen genauer betrachtet werden, wobei von einem Zerfall des  $[\text{LnEDTA}]^-$ -Komplexe ausgegangen wird. Hierzu ist noch anzumerken, dass die Ergebnisse der Flussratenvariation gegen die Annahme einer Speziesdesintegration der EDTA-Komplexe sprechen, da eine Verringerung der Flussrate, und somit eine Verlängerung der Reaktionszeit für den möglichen Zerfall, keine Verschiebung der

Speziesverteilung in Richtung der Zerfallsprodukte zur Folge hatte. Ebenso konnte dabei keine Erhöhung des Plateaus beobachtet werden, die charakteristisch ist für einen Spezieszerfall auf der Säule. Allerdings konnte auch keine andere, hinreichende Erklärung für die Ausbildung der Wanne gegeben werden, weshalb hier der mögliche Komplexzerfall untersucht wird.

Zunächst sind in Abbildung 67 einige Beispiele für Anpassungen von Chromatogrammen der LnEDTA-Modelllösungen gezeigt, um einen ersten Überblick zu erhalten. Dabei lassen sich Anionen- und Kationenaustauschchromatographie an der Elutionsreihenfolge und der Säulenbezeichnung in der Legende unterscheiden.



**Abbildung 67:** Beispiele für die Anpassung von Chromatogrammen verschiedener LnEDTA-Modelllösungen nach Kationen- (oben) und Anionenaustauschchromatographie (unten).

Diese in Abbildung 67 gezeigten Simulationen sind repräsentativ für die durchgeführten Anpassungen. Wie zu sehen ist, ergeben sich für einige Simulationen der kationenaustauschchromatographischen Trennungen sehr gute Übereinstimmung

### 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

---

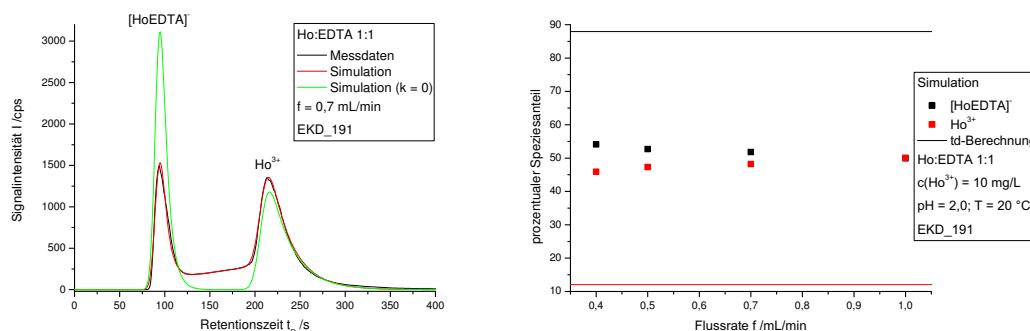
gen zu den Messdaten (DyEDTA), während bei anderen Simulationen (TmEDTA), besonders der Bereich des Plateaus, nur in grober Näherung angepasst werden kann. Für die betrachtete Reihe von Dysprosium bis Lutetium lassen sich die Messungen der Kationenaustauschchromatographie für die früheren Lanthanoide besser anpassen als für die späteren. Bei der Anpassung der Simulationen an die Messdaten der Anionenaustauschchromatographie lässt sich der Übergang von der Wannenregion zum  $[\text{LnEDTA}]^-$ -Peak nicht gut zur Übereinstimmung bringen. Dies gilt für alle Lantanoide der hier untersuchten Reihe.

Nach diesem Überblick sollen jetzt die Chromatogramme der EDTA-Lösungen von Holmium und Lutetium bei verschiedenen Flussraten betrachtet werden, um den Einfluss der Variation der Verweilzeit auf der Säule auf den möglichen Komplexzerfall zu untersuchen. Holmium ist hierbei eines der früheren Elemente, bei dem die Anpassung der Messdaten sehr gut gelingt, während dies für das späte Lutetium nicht der Fall ist.

In Abbildung 68 ist ein Chromatogramm der HoEDTA-Modelllösung, die bei verschiedenen Flussraten untersucht wurde, mit den dazu gehörigen Simulationen gezeigt. Die eine Simulation ist nach durch Anpassung an die Messdaten entstanden, während die andere die Speziesverteilung wiedergibt, die vor dem Komplexzerfall und der chromatographischen Trennung vorlag. Dazu wird bei der angepassten Simulation die Geschwindigkeitskonstante  $k$  auf null gesetzt und die weiteren Fit-Parameter beibehalten. Außerdem sind in Abbildung 68 die aus den Simulationen erhaltenen prozentualen Speziesverteilungen vor der Trennung gegen die jeweilige Flussrate  $f$  aufgetragen. Ebenfalls ist hier der thermodynamisch berechnete Anteil der beiden Spezies dargestellt.

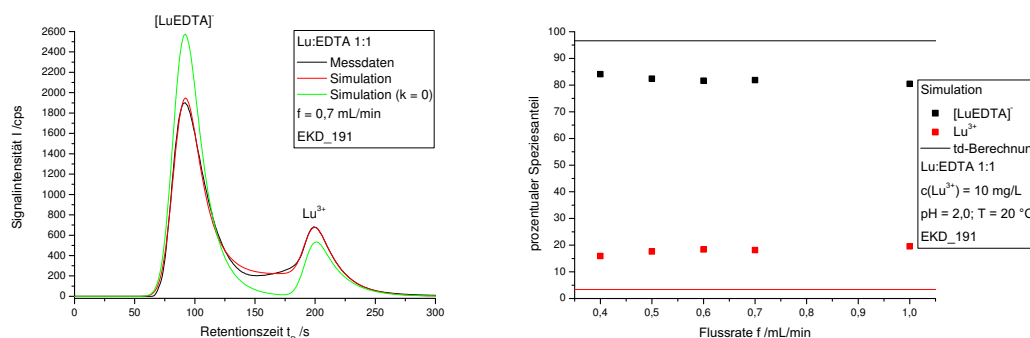
Die zugrunde liegenden Chromatogramme sind in Abbildung 59 zu sehen. Die Anpassung der Simulation an die Messdaten ist bei allen Flussraten sehr gut möglich. Im Vergleich zu den bisherigen Ergebnissen, dargestellt in Abbildung 66 für die Integration der Kationen- und Anionenaustauschchromatographie, sind die hier erhaltenen Anteile näher an der Berechnung, weichen aber immer noch stark davon ab. Mit zunehmender Flussrate  $f$  nimmt der ermittelte Anteil an  $[\text{HoEDTA}]^-$  zu und die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Komplexzerfallsreaktion steigt an, während entsprechend der Anteil an  $\text{Ho}^{3+}$ -Ionen abnimmt.





**Abbildung 68:** Chromatogramm der HoEDTA-Modelllösung mit dazugehörigen Simulationen (links) und prozentuale Speziesverteilung vor der Trennung in Abhängigkeit von der Flussrate (rechts).

Für das späte Element der Lanthanoiden Lutetium wurden ebenfalls Simulationen durch Anpassung an die Messdaten durchgeführt. In Abbildung 69 ist ein Beispiel dafür dargestellt. Auch ist in dieser Abbildung die ermittelte prozentuale Speziesverteilung vor der Trennung für die LuEDTA-Modelllösung zu sehen.

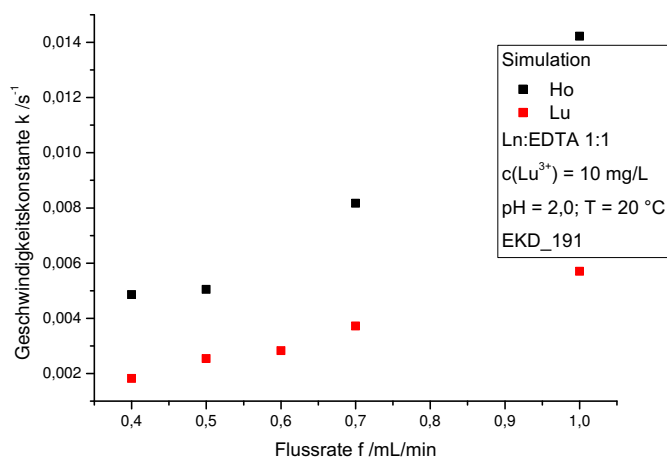


**Abbildung 69:** Chromatogramm der LuEDTA-Modelllösung mit dazugehörige Simulationen (links) und prozentuale Speziesverteilung vor der Trennung in Abhängigkeit von der Flussrate (rechts).

Bei der Anpassung der Simulation an die Messdaten der LuEDTA-Modelllösungen zeigen sich die eingangs erläuterten Abweichungen im Bereich der Wanne, die zeigen, dass mit der verwendeten Simulation die Ereignisse auf der Säule nicht vollständig beschrieben werden können. Auch für Lutetium ändert sich die ermittelte prozentuale Speziesverteilung mit der Flussrate in geringem Maße, wobei hier, im Gegensatz zur Holmium-Modelllösung, der Komplexanteil mit steigender Flussrate

### 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

abnimmt. In Abbildung 70 sind die Werte der Geschwindigkeitskonstante  $k$  gegen die Flussrate  $f$  für die Holmium- und Lutetium-Lösungen in der Kationenaustauschchromatographie aufgetragen. Diese Werte sind den gleichen Simulationen entnommen, wie die prozentualen Speziesanteile in den beiden vorherigen Abbildungen.

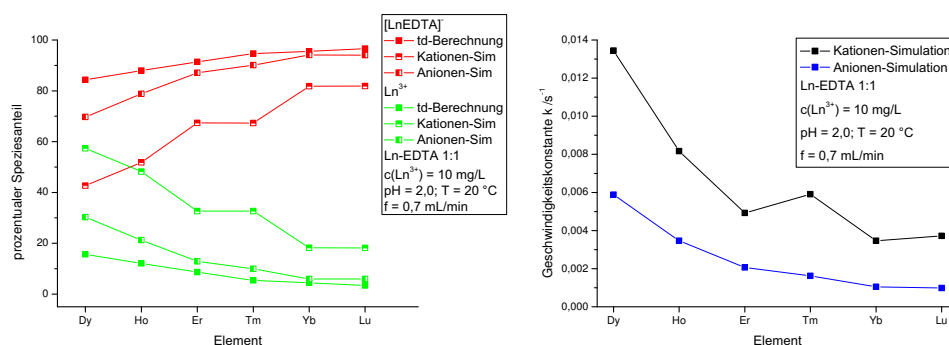


**Abbildung 70:** *Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls in Abhängigkeit von der Flussrate für die Holmium- und Lutetium-Modelllösungen.*

Für beide Modelllösungen steigt der Wert der Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit der Flussrate  $f$ . Dies lässt sich prinzipiell damit erklären, dass mit dem verwendeten Messsystem und der Auswertung über die Form des Chromatogramms nur eine effektive Geschwindigkeitskonstante ermittelt wird. Ein Komplexzerfall, auf den eine nahezu sofortige Neubildung des Komplexes folgt, wird nicht als solcher gezählt. Diese erneute Bildung kann sowohl mit dem gerade abgespaltenen Komplexbildner als auch mit einem anderen Molekül erfolgen, das sich räumlich in der Nähe aufhält. Mit zunehmender Flussrate werden die negativ geladenen freien EDTA-Molekülonen, die auf der verwendeten Kationenaustauschersäule keine Retention erfahren, schneller von den neu entstandenen, positiv geladenen Lanthanoid-Ionen getrennt, da diese retardiert werden. Es verbleibt somit weniger Zeit für die Neubildung des Komplexes und eine größere Anzahl von erfolgreichen Zerfallsreaktionen kann detektiert werden, was zu einem höheren Wert der Geschwindigkeitskonstan-

te führt.

Um die mögliche Komplexzerfallskinetik der verschiedenen LnEDTA-Komplexe vergleichen zu können, wurden für alle Elemente, bei deren chromatographischer Untersuchung der EDTA-Komplex detektiert wurde, die Anpassung einer Simulation an die Messdaten durchgeführt. Dafür wurde die Flussrate von  $f = 0,7 \text{ mL/min}$  sowohl für die Kationen- als auch für die Anionenaustauschchromatographie verwendet. Die Güte der Anpassung nimmt dabei, wie schon weiter oben erklärt, mit zunehmender Ordnungszahl ab. In Abbildung 71 sind die ermittelten prozentualen Speziesverteilungen der Modelllösungen vor der Trennung und die dazugehörigen Werte der Geschwindigkeitskonstante  $k$  dargestellt.



**Abbildung 71:** Prozentuale Speziesverteilung vor der Trennung (links) und Entwicklung der Geschwindigkeitskonstante  $k$ .

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Zerfallreaktion nimmt mit steigender Ordnungszahl ab, wobei dieser Verlauf für die Simulationen zu den anionenchromatographischen Messungen stetig ist und für die Kationenchromatographie nicht. Wenn die Annahme des Komplexzerfalls richtig sein sollte, so würde  $k$  mit steigender effektiver Kernladung in Richtung der späteren Lanthanoiden abnehmen, was sich anschaulich mit einer stärkeren elektrostatischen Bindung zwischen Metallion und Liganden erklären lässt.

Der linke Teil von Abbildung 71 ist Abbildung 66 ähnlich. Allerdings sind die Abweichungen zu den thermodynamischen Berechnungen sowohl für die Anionen-, als auch für die Kationenaustauschchromatographie geringer als für die direkte Integration der Chromatogramme. Trotzdem sind diese Abweichungen so groß, dass die Annahme der Speziesdesintegration des EDTA-Komplexe, die durch die Simu-

### 5.5 Untersuchungen zur Inertheit/Labilität einiger 1-1-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

---

lation zurückgerechnet wird, nicht ausreicht, um diese vollständig zu erklären. Dieser Abschnitt zeigt, dass die chromatographischen Ergebnisse der Trennung der LnEDTA-Modelllösungen immer noch nicht ausreichend erklärt werden können. Die Form der Chromatogramme legt eine Reaktion auf der Säule nahe. Allerdings zeigen die Anpassungen unter Annahme eines Komplexzerfalls zum Teil nicht besonders gute Übereinstimmungen mit den Messdaten und es ergeben sich weiterhin Unterschiede zur thermodynamischen Berechnung. Eine mögliche Erklärung wären weitere Ln-Spezies, die nicht in der Datenbank des Speziationsprogramms enthalten sind. Allerdings müssten diese sowohl bei der Anionen-, als auch bei der Kationenaustauschchromatographie zwischen den beiden Peaks von  $[\text{LnEDTA}]^-$  und  $\text{Ln}^{3+}$  eluieren. Ebenso könnten fehlerhafte Komplexbildungskonstanten zum Teil die Abweichungen zwischen thermodynamischer Berechnung und chromatographischen Messungen erklären. Allerdings kann diese Erklärung nicht für die Ausbildung einer Wanne herangezogen werden. Auch die Möglichkeit der Bildung von Hydroxy-Spezies aus den freien Lanthanoid-Ionen während der Trennung könnte mit in diese Problematik hineinspielen, wobei dieser Effekt nicht bei der Untersuchung der Modelllösungen auftritt, die keinen Komplexbildner enthalten, was auf einen Zusammenhang mit EDTA schließen lässt. Insgesamt ist eine Aussage darüber, ob die LnEDTA-Komplexe kinetisch inert sind, mit letzter Sicherheit nicht möglich. Die Experimente zur Variation der Flussrate lassen darauf schließen, dass diese inert sind, während die Ausbildung der Wanne dem entgegen steht.

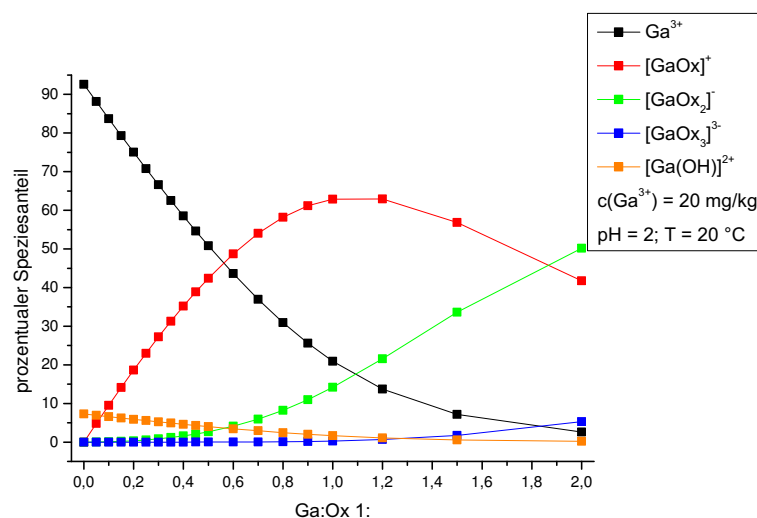
## 5.6 Weitere Untersuchungen einiger GaOx-Modelllösungen mittels IC-ICP-MS und Flussratenvariation

In Abschnitt 5.4.4 wurden Ergebnisse der Untersuchungen zur kinetischen Inertheit von Ga-Komplexen gezeigt. Dabei stellten sich die Liganden mit drei oder mehr Zähnen (NTA, EDTA) als inert im Verlauf der chromatographischen Trennung heraus, während der Komplex mit dem einzähnigen Liganden  $F^-$  so schnell zerfällt, dass nur  $Ga^{3+}$  detektiert wird. Die Kinetik des  $[GaOx]^+$ -Komplexes sollte aufgrund der zwei Koordinationsstellen zum Zentralteilchen langsamer sein als die des Fluorido-Komplexes. In Abbildung 39 in Abschnitt 5.4.4 wurden erste Anzeichen dafür gefunden, dass die Speziesdesintegration des  $[GaOx]^+$ -Komplexes auf einer ähnlichen Zeitskala abläuft, wie die chromatographische Trennung. Da die Detektion von Gallium mit einem ICP-AES als Detektor nur mit einem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis möglich ist, wird in diesem Abschnitt ein ICP-MS als Detektor verwendet werden. Zunächst werden die Messungen mit dem ICP-AES als Detektor wiederholt und ausgewertet. Danach werden die Einflüsse verschiedener experimenteller Parameter (Probenvorbereitung, Kapazität der Trennsäule, Flussrate) auf die Speziesdesintegration während der Trennung aufgezeigt. Die erhaltenen Chromatogramme sollen dann mittels Integration der Peaks und mit einer Simulation der zugrundeliegenden Zerfallsreaktion ausgewertet und daraus kinetische und thermodynamische Daten erhalten werden. Dabei wird die Auswertung mittels der Speziesdesintegrations-Simulation aufgrund des Umfangs und der Wichtigkeit der Ergebnisse in einem eigenen Unterkapitel erfolgen (Abs. 5.7).

In Abbildung 72 ist die thermodynamisch berechnete, prozentuale Speziesverteilung in Bezug auf die Gallium(III)-Ionen für eine Galliumkonzentration  $c(Ga^{3+}) = 20 \text{ mg/kg}$  bei einem pH-Wert von 2 und einer Variation des Metall-zu-Ligand-Verhältnisses zu sehen.

Hier ist die  $[Ga(OH)_2]^+$ -Spezies nicht dargestellt, da deren prozentualer Speziesanteil 0,2% nicht übersteigt. Wie zu erwarten, nehmen die prozentualen Speziesanteile der Oxalato-Komplexe mit steigendem Oxalat-Anteil zu. Für  $[GaOx]^+$  ist sogar ein Maximum zu sehen, welches durch die vermehrte Bildung von  $[GaOx_2]^-$  bei noch höheren Oxalat-Anteilen zu erklären ist. Galliumhydroxide liegen in Anteilen

## 5.6 Weitere Untersuchungen einiger GaOx-Modelllösungen mittels IC-ICP-MS und Flussratenvariation



**Abbildung 72:** Berechnete, prozentuale Speziesverteilung von GaOx-Modelllösungen.

kleiner 10% vor und nehmen mit zunehmender Ligandkonzentration ab. Auch die Konzentration der freien Gallium(III)-Ionen verringert sich mit steigender Oxalat-Konzentration. Für die chromatographische Untersuchung wurden fünf Modelllösungen ausgewählt. Zum einen die Lösung ohne Oxalat zum Vergleich, und zum anderen die Lösungen mit den Gallium-zu-Oxalat-Verhältnissen von 1:0,1, 1:0,4, 1:0,5 und 1:1,0. Diese decken nach der thermodynamischen Berechnung einen weiten Bereich der Speziesverteilung ab, ohne zu Verhältnissen zu kommen, die in vermehrtem Maße höhere homoleptische Komplexe hervorrufen, die in der verwendeten Simulation des Spezieszerfalls nicht berechnet werden können. In Tabelle 23 sind die prozentualen Speziesverteilungen der verwendeten GaOx-Modelllösungen dargestellt.

Die hier gezeigten Ergebnisse wurden erhalten, indem exakt eine  $\text{Ga}^{3+}$ -Konzentration von  $20 \text{ mg/kg}$  verwendet wurde. Wird in späteren Vergleichen auf eine experimentell erstellte Modelllösung und deren Speziesverteilung verwiesen, so liegen dort die Metall- und Ligandkonzentrationen berechnet aus den Einwaagen beim Ansetzen der Modelllösung zugrunde.

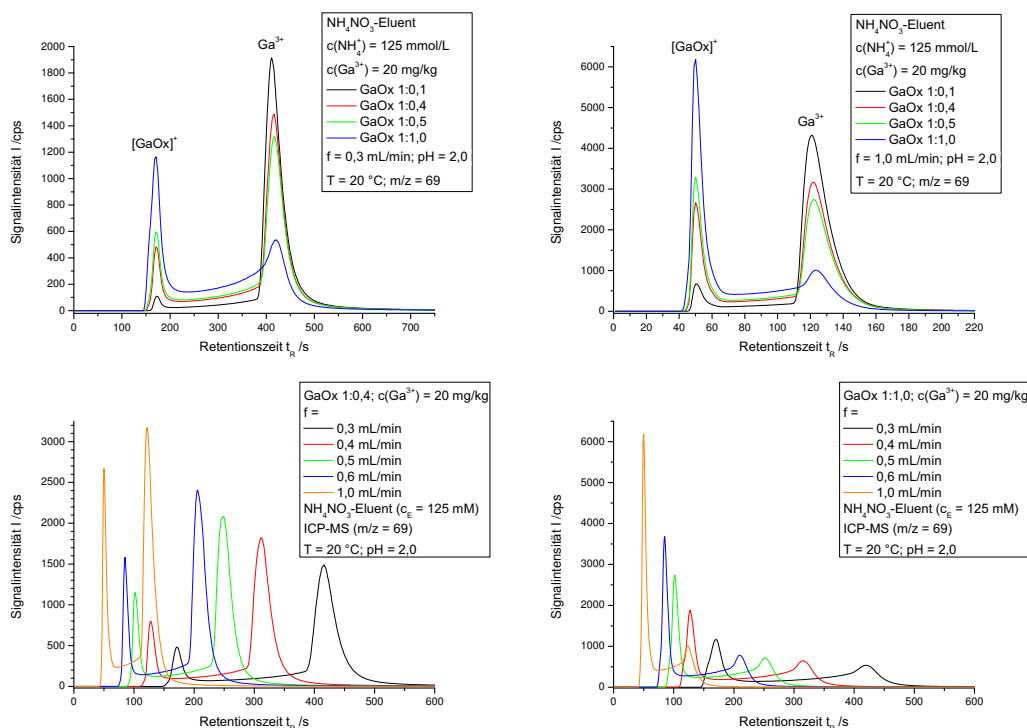
Die ersten Untersuchungen wurden, wie bei der ICP-AES-Detektion, mit der Kationentauschersäule EKD\_191 durchgeführt, die relativ zu den später verwendeten Säulen die höchste Kapazität aufwies. Dafür wurden Modelllösungen verwen-

**Tabelle 23:** Prozentuale Speziesverteilung der untersuchten GaOx-Modelllösungen;  $pH = 2$ ;  $c(\text{Ga}^{3+}) = 20 \text{ mg/kg}$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ga:Ox	$\text{Ga}^{3+}$	$[\text{GaOx}]^+$	$[\text{GaOx}_2]^-$	$[\text{GaOx}_3]^{3-}$	$[\text{Ga}(\text{OH})]^{2+}$	$[\text{Ga}(\text{OH})_2]^+$
1:0	92,6	-	-	-	7,3	0,1
1:0,1	83,7	9,5	0,1	-	6,6	0,1
1:0,4	58,5	35,2	1,6	-	4,6	0,1
1:0,5	50,8	42,4	2,7	-	4,0	0,1
1:1,0	20,9	62,9	14,2	0,3	1,7	-

det, bei denen der pH-Wert nach der Verdünnung der Gallium- und der Oxalat-Stammlösung mittels verdünnter Ammoniumhydroxid-Lösung bzw. Salpetersäure auf 2,0 eingestellt wurde. Die Eluentkonzentration betrug  $c_E = 125 \text{ mmol/L}$ , die Trenntemperatur lag bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  und die Detektion mithilfe des ICP-MS erfolgte bei einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 69. Dabei wurde eine Variation der Flussrate des IC-Systems durchgeführt, um zu untersuchen, welchen Einfluss die zur Verfügung stehende Reaktionszeit auf die Speziesdesintegration hat. In Abbildung 73 sind beispielhaft einige Chromatogramme dieser Trennungen für bestimmte Modelllösungen bei verschiedenen Flussraten und für verschiedene Modelllösungen bei einer Flussrate dargestellt.

## 5.6 Weitere Untersuchungen einiger GaOx-Modelllösungen mittels IC-ICP-MS und Flussratenvariation



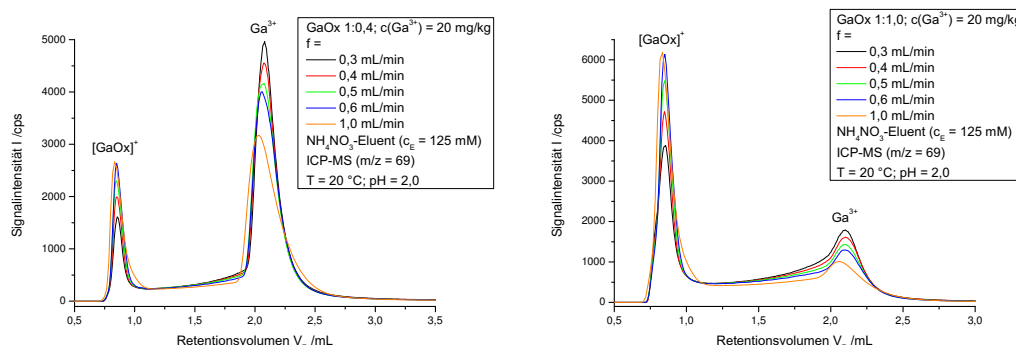
**Abbildung 73:** Kationenchromatographische Trennungen der GaOx-Modelllösungen bei den Flussraten von 0,3 mL/min (oben links) und 1,0 mL/min (oben rechts) und den Modelllösungen GaOx 1:0,4 (unten links) und 1:1,0 (unten rechts) bei verschiedenen Flussraten auf der Säule EKD\_191.

In Abbildung 73 lassen sich verschiedene Aspekte aufzeigen, die charakteristisch für die kationenchromatographische Trennung dieser Modelllösungen sind. Bei der Untersuchung der Modelllösung mit einem Gallium-zu-Oxalat-Verhältnis von 1:1,0 ist neben dem Signal, welches hauptsächlich von  $[\text{GaOx}]^+$  hervorgerufen wird, zu kleineren Retentionszeiten verschoben eine Schulter zu sehen, das aufgrund der thermodynamischen Berechnung eventuell durch  $[\text{GaOx}_2]^+$  hervorgerufen worden sein könnte. Dieses Signal lässt sich auch in späteren quantitativen Auswertung nur schwer vom  $[\text{GaOx}]^+$ -Signal unterscheiden. Allen Chromatogrammen ist die Ausbildung einer Wanne zwischen den beiden Hauptsignalen ( $[\text{GaOx}]^+$  und  $\text{Ga}^{3+}$ ) zueigen. Allerdings besagt die thermodynamische Berechnung auch für die Modelllösung ohne Oxalat einen Speziesanteil von Galliumhydroxiden voraus, deren Retentionszeit aufgrund ihrer schnellen Umwandlung zwischen den einzelnen Hydroxid-Spezies und dem freien Gallium(III) genau in diesen Bereich fallen sollte.



Die Wanne zwischen den Peaks ist aber bedeutend höher als das Galliumhydroxid-Signal in diesem Bereich für die Modelllösung ohne Komplexbildner.

Ein genauerer Vergleich der Trennungen jeweils einer Modelllösung bei verschiedenen Flussraten ist bei der Auftragung in Abbildung 73 (unten) nur unzureichend möglich. Eine bessere Möglichkeit sollte hier wiederum die Auftragung gegen das Retentionsvolumen darstellen. In Abbildung 74 sind die Chromatogramme der Modelllösungen mit einem Metall-zu-Ligand-Verhältnis von 1:0,4 und 1:1,0 gegen das Retentionsvolumen  $V_R$  aufgetragen.



**Abbildung 74:** Kationenchromatographische Trennungen der Modelllösungen GaOx 1:0,4 (links) und 1:1,0 (rechts) bei verschiedenen Flussraten mit dem Retentionsvolumen aufgetragen auf der x-Achse auf der Säule EKD\_191.

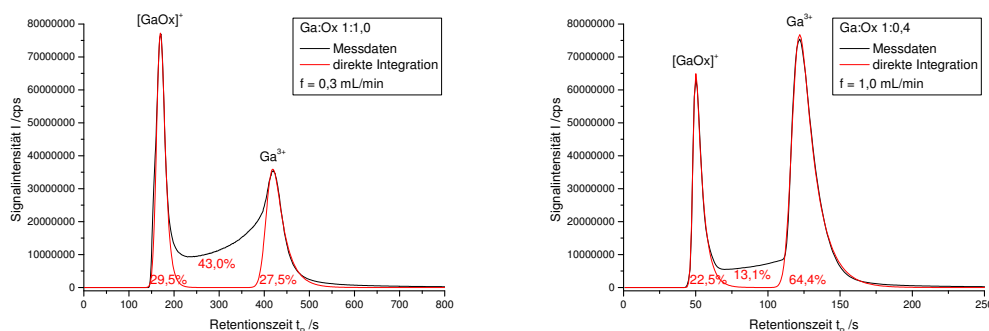
Es ist zu erkennen, dass mit abnehmender Flussrate  $f$  und somit zunehmender Reaktionszeit das  $[GaOx]^+$ -Signal kleiner wird. Gleichzeitig wird der  $Ga^{3+}$ -Peak größer und die Wanne zwischen den beiden Signalen nimmt in der Intensität zu. Dieser Befund würde zu der Speziesdesintegration von  $[GaOx]^+$  zu freien Gallium(III)-Ionen während der chromatographischen Trennung passen. Die  $[GaOx]^+$ -Konzentration nach der Messung ist verringert, Spezies, die während der Wanderung über die Säule zerfallen, finden sich in der Wanne wieder, und sehr früh desintegrierende  $[GaOx]^+$ -Ionen werden als zusätzliche  $Ga^{3+}$ -Ionen in dem entsprechenden Peak detektiert.

### 5.6.1 Quantitative Betrachtung durch Peak-Fitting

Um diesen erst einmal qualitativen Befund zu quantifizieren, bietet es sich zunächst an, die erhaltenen Peakflächen für die beiden Spezies im Vergleich zum Gesamt-

## 5.6 Weitere Untersuchungen einiger GaOx-Modelllösungen mittels IC-ICP-MS und Flussratenvariation

integral zu betrachten. In Abbildung 75 sind exemplarisch zwei Chromatogramme zu sehen.

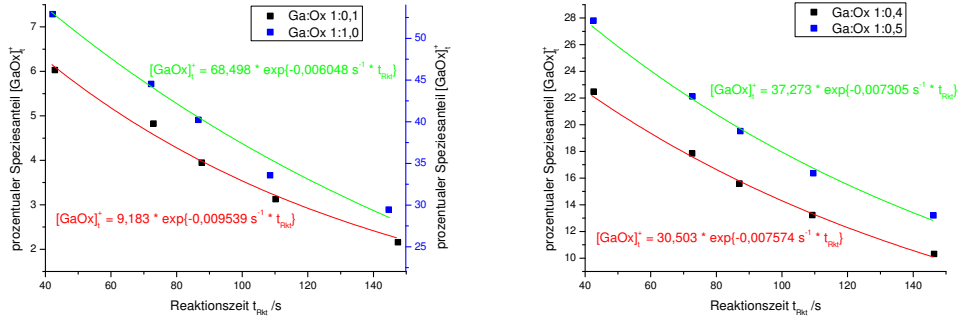


**Abbildung 75:** Kationenchromatographische Trennungen von GaOx-Modelllösungen auf der Säule EKD\_191 und deren Auswertung mittels Peak-Fitting.

Diese Chromatogramme sind Bestandteile der vorher gezeigten Messungen und wurden bei den entsprechenden Messparametern aufgenommen. Das Peak-Fitting erfolgte mithilfe der EMG-Funktion aus Abs. 4.4.2. Dargestellt ist in Abbildung 75 die Summe der Fit-Funktionen für die beiden chromatographischen Peaks. Der prozentuale Anteil bezieht sich auf das Gesamtintegral der Messung und der Wert für die Wanne ergibt sich aus der Differenz des Gesamtintegrals und der Summe der beiden Peak-Fit-Funktionen. Es ist bei genauerer Betrachtung zu sehen, dass das chromatographische Signal vor dem  $[\text{GaOx}]^+$ -Signal in der Integration der Messung mit Ga:Ox 1:1,0 nicht beachtet wird. Bei beiden Chromatogrammen ist zu erkennen, dass Abweichungen zwischen den Messdaten und der Fit-Funktion für das Tailing des  $\text{Ga}^{3+}$ -Peaks vorhanden sind. Dieses Tailing ist zu ausgeprägt, als dass es mit der EMG-Funktion beschrieben werden kann. Eine Lösung hierfür bezüglich der Anpassung wäre die Verwendung der GEMG-Funktion, die in der Lage ist ein extremes Tailings eines Peaks mathematisch zu beschreiben. Allerdings ist diese nicht mehr einfach normierbar. Für den hier vorgenommenen Überblick soll die EMG-Funktion mit den gezeigten Einschränkungen ausreichen.

Diese Bestimmung der Peakflächen wurde für alle vier Modelllösungen mit Oxalat als Komplexbildner bei den verwendeten Flussraten durchgeführt. In Abbildung 76 sind die erhaltenen prozentualen Anteile des  $[\text{GaOx}]^+$ -Signals am Gesamtintegral gegen die Reaktionszeit  $t_{Rkt}$ , die die Differenz zwischen Retentionszeit  $t_R$  und der

Systemtzeit  $t_{0,sys}$ , also die Aufenthaltszeit des Analyten nur auf der chromatographischen Säule, dargestellt, aufgetragen.



**Abbildung 76:** Auftragung des prozentualen Anteils von  $[GaOx]^+$  gegen die Reaktionszeit mit exponentieller Anpassung für verschiedene Modelllösungen; Ga:Ox 1:0,1 und 1:1,0 (links); Ga:Ox 1:0,4 und 1:0,5 (rechts).

Im linken Teil der Abbildung 76 ist eine zweite y-Achse für die Ga:Ox 1:1,0-Messreihe verwendet worden. Zusätzlich zu den Messwerten ist noch die exponentielle Anpassung der Daten zu sehen. Diese erfolgte nach dem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz aus Gleichung (51), die in Gleichung (91) für den Zerfall des  $[GaOx]^+$ -Komplexes dargestellt ist:

$$[GaOx^+]_t = [GaOx^+]_0 \cdot e^{-k \cdot t_{Rkt}} \quad (91)$$

Daraus ergeben sich direkt die Anfangskonzentration des Komplexes und die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls  $k$ . In Tabelle 24 sind diese Werte zusammengefasst und mit den thermodynamisch berechneten Speziesanteilen von  $[GaOx]^+$  verglichen.

Es zeigt sich zum einen, dass eine grundlegende Übereinstimmung der erhaltenen Daten mit den thermodynamischen Berechnungen erreicht werden konnte, und dass zum anderen die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls  $k$  mit größer werdendem Anteil an Oxalat-Ionen kleiner wird. Die Abhängigkeit von  $k$  von dem Gallium-zu-Oxalat-Verhältnis ist ein Effekt, der auch bei allen weiteren Messreihen auftritt. Für die Abweichungen für  $[GaOx^+]_0$  müssen die äquimolare Modelllösung und die anderen drei Lösungen getrennt betrachtet werden. Für die Lösung mit einem äquimolaren Verhältnis von Gallium zu Oxalat wurde schon in Abbil-

## 5.6 Weitere Untersuchungen einiger GaOx-Modelllösungen mittels IC-ICP-MS und Flussratenvariation

**Tabelle 24:** Zusammenfassung der Ergebnisse des Peak-Fittings der GaOx-Modelllösung nach Trennung auf EKD\_191 und Vergleich mit thermodynamisch berechneten Speziesanteilen.

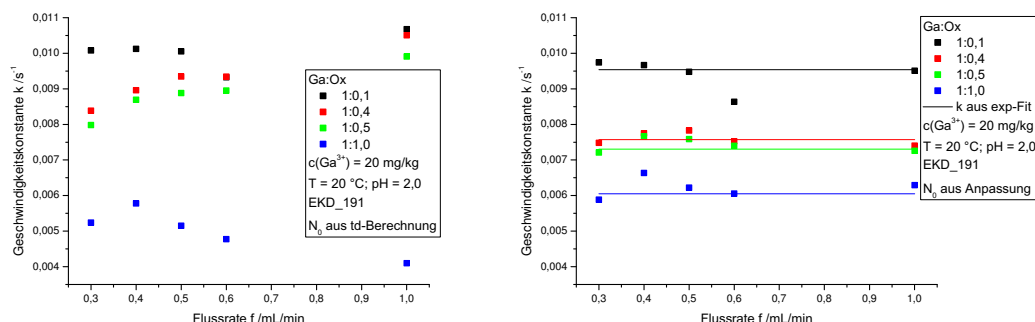
Ga:Ox	$k / s^{-1}$	$\%[\text{GaOx}^+]_0$	$\%[\text{GaOx}^+]_{0,td}$
1:0,1	0,00954	9,2	9,5
1:0,4	0,00757	30,5	35,2
1:0,5	0,00731	37,3	42,4
1:1,0	0,00605	68,5	62,9

dung 75 gezeigt, dass bei der Integration des ersten Signals Probleme aufgrund der  $[\text{GaOx}]^+$ -Schulter vorhanden sind. Diese dürften sich hier direkt auf die erhaltenen Daten auswirken. Die anderen drei Modelllösungen zeigen in der Auswertung zu geringe Anteile an  $[\text{GaOx}]^+$ . Dies könnte entweder an der Ungenauigkeit der Integration liegen, da das Setzen der Anpassungsgrenzen für das Auffinden der Fit-Funktion großen Einfluss auf die erhaltenen Integrale hat, aber eine richtige Unterscheidung zwischen Tailing des Peaks und Anfang der Wanne nicht getroffen werden kann, oder die thermodynamische Berechnung entspricht nicht ganz den experimentellen Parametern, wobei fehlende oder fehlerhafte Komplexbildungskonstanten und nicht betrachtete Gleichgewichte mögliche Fehlerquellen sein könnten.

Ein andere Möglichkeit mithilfe der erhaltenen Peakflächen die Kinetik des Komplexzerfalls genauer zu betrachten, wäre die direkte Anwendung von Gleichung (51) auf jede einzelne Messung. Dafür ist in Gleichung (92) die logarithmierte Form des Geschwindigkeits-Zeit-Gesetzes umgestellt nach der Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall von  $[\text{GaOx}]^+$  zu sehen:

$$k = -\frac{1}{t_{Rkt}} \cdot \ln \left( \frac{[\text{GaOx}^+]_t}{[\text{GaOx}^+]_0} \right) \quad (92)$$

In Abbildung 77 (links) sind die nach Gleichung (92) erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Modelllösungen und Flussraten zusammengefasst, wobei als Anfangskonzentration  $[\text{GaOx}^+]_0$  die thermodynamisch berechnete eingesetzt wurde.



**Abbildung 77:** Darstellung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  gegen die Flussrate  $f$  nach Gleichung (92) mit der Anfangskonzentration aus der thermodynamischen Berechnung (links) und nach einer Anpassung (rechts).

Es ist in Abbildung 77 zu sehen, dass für die drei Modelllösungen mit den höheren Oxalat-Konzentrationen die Entwicklung der Werte für  $k$  gegen die Flussrate einem Trend unterliegt. Außerdem sind Abweichungen zwischen der thermodynamischen Berechnung und der exponentiellen Anpassung in Abbildung 76 zu sehen. Aufgrund dessen wurde eine Anpassung der Anfangskonzentration  $[\text{GaOx}^+]_0$  mit der Standardabweichung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  für eine Modelllösung als zu minimierender Zielwert durchgeführt. Mit *Excel Solver* wurde also  $[\text{GaOx}^+]_0$  für jede Modelllösung variiert, bis die Standardabweichung der  $k$ -Werte untereinander minimal wurde. Die so erhaltenen Werte für die Geschwindigkeitskonstante sind in Abbildung 77 (rechts) zu sehen. Zusätzlich ist dort auch noch die Geschwindigkeitskonstante aus der Anpassung der Messwerte in Abbildung 76 als waagrechte Linie eingezeichnet. In Tabelle 25 sind die angepassten Anfangskonzentrationen  $[\text{GaOx}^+]_{0,N_0}$  für die verschiedenen Modelllösungen mit den Speziesanteilen aus der thermodynamischen Berechnung und der exponentiellen Anpassung der Messdaten analog zu Tabelle 24 zusammengefasst.

Es ist sowohl in Tabelle 25, als auch in Abbildung 77 zu sehen, dass sich die Ergebnisse aus der exponentiellen Anpassung und der Minimierung der Standardabweichung der Geschwindigkeitskonstanten sehr gut entsprechen. Dies lässt sich darauf zurück führen, dass in beiden Fällen für die gleichen Messdaten eine Anpassung durchgeführt wurde, die dieselben variablen Parameter enthielt. Die vorhandenen Unterschiede sind Rechenfragmente aus der Anpassung, da dort

## 5.7 Quantitative Auswertung der chromatographischen Trennungen der GaOx-Modelllösungen mittels Speziesdesintegrations-Simulation

**Tabelle 25:** Vergleich der berechneten Speziesanteile von  $[\text{GaOx}]^+$  aus exponentieller Anpassung (Abb. 76), Anpassung der Integrationwerte (Abb. 77) und thermodynamischer Berechnung.

Ga:Ox	$\%[\text{GaOx}^+]_{0,exp}$	$\%[\text{GaOx}^+]_{0,N_0}$	$\%[\text{GaOx}^+]_{0,td}$
1:0,1	9,2	9,1	9,5
1:0,4	30,5	30,8	35,2
1:0,5	37,3	37,9	42,4
1:1,0	68,5	69,0	62,9

andere Gewichtungen der Abweichungen vorgenommen worden sind. Die zugrunde liegende Gleichung unterscheidet sich nur in ihrer Umformung. Während die exponentielle Anpassung der Messdaten auf der exponentiellen Schreibweise des Geschwindigkeits-Zeit-Gesetzes beruht, wurde für die Anpassung der Anfangskonzentration die logarithmierte Form verwendet.

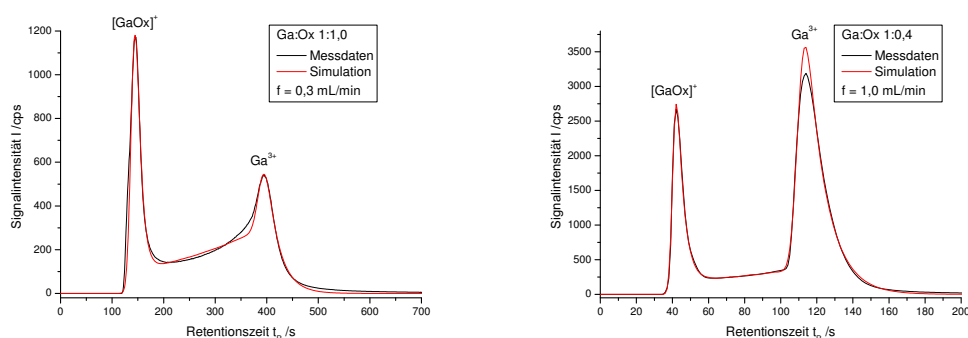
In diesem Abschnitt wurde eine grundlegende Betrachtung der kinetischen und thermodynamischen Informationen durchgeführt, die aus der chromatographischen Trennung der GaOx-Modelllösungen erhalten werden können. Allerdings vernachlässigt dieser Ansatz des Peak-Fittings der Signale im Chromatogramm, dass  $[\text{GaOx}]^+$ -Komplexe, die kurz vor Ende der Wegstrecke der Trennung zerfallen, immer noch im Chromatogramm nahe der Retentionszeit von  $[\text{GaOx}]^+$  aufgezeichnet, und hier als Komplex gezählt werden. Dieses dynamische Phänomen der Trennung wird mit dem hier verwendeten, einfachen Ansatz nicht berücksichtigt.

## 5.7 Quantitative Auswertung der chromatographischen Trennungen der GaOx-Modelllösungen mittels Speziesdesintegrations-Simulation

Alternativ zur Betrachtung der Trennungen der GaOx-Modelllösungen durch Peak-Fitting sollen in diesem Abschnitt diese Messungen mithilfe eines Simulationsprogramms ausgewertet werden. Dieses Programm wurde in früheren Arbeiten entwickelt und simuliert zunächst orts aufgelöst die chromatographische Trennung einer vorgegebenen Modelllösung und berücksichtigt dabei die Speziesdesintegration von Komplexen nach dem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz 1. Ordnung, während

die Peakverbreiterung erst nachträglich zu den erhaltenen „kinetischen“ Chromatogrammen hinzugerechnet wird. Durch Variation der Anfangskonzentrationen, der Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls und der jeweiligen Peakparameter aus der EMG-Funktion wird die Simulation an die basislinienkorrigierten und normierten Rohdaten angepasst.<sup>[6]</sup> Die genaue Funktionsweise und eine Anleitung zur Anpassung von Simulationen an Messdaten sind im Abschnitt 5.3 zu finden.

In Abbildung 78 sind exemplarisch zwei Chromatogramme und die dazugehörigen Simulationen gezeigt. Hier wurden die gleichen Messungen wie in Abbildung 75 gewählt.



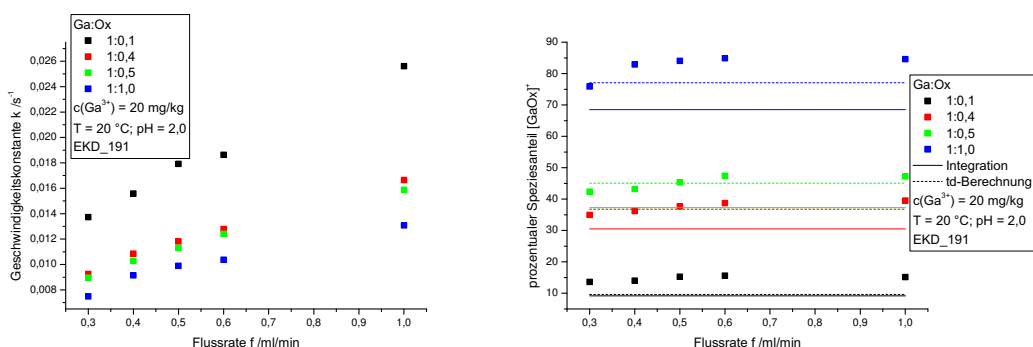
**Abbildung 78:** Kationenchromatographische Trennung von *GaOx*-Modelllösungen und die dazugehörigen Simulationen.

An diesen beiden Darstellungen lassen sich zwei Problematiken der Simulationen der Chromatogramme der Modelllösungen, deren pH-Wert manuell eingestellt worden ist, und ein allgemeines Problem aufzeigen. Bei der Simulation der Trennung der Modelllösung mit äquimolarem Gallium-zu-Oxalat-Verhältnis in Abbildung 78 (links) ist das allgemeine Problem zu erkennen, dass die Anpassungen des  $\text{Ga}^{3+}$ -Peaks für höhere Oxalat-Konzentrationen nicht besonders gut funktioniert. Dieser Effekt wird noch durch langsame Flussraten verstärkt. Dies ist darauf zurück zu führen, dass bei der Überführung des kinetischen Chromatogramms in eines mit peakverbreiternden Effekten nur drei Werte für die Standardabweichung der EMG-Funktionen verwendet werden - eine jeweils für die Elutionszeiten der beiden Spezies ( $[\text{GaOx}]^+$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ) und eine für alle restlichen Zeiten. Dies führt vor allen Dingen bei größeren Zeitabschnitten zwischen den beiden Peaks, also bei kleineren Flussraten, dazu, dass die Peakverbreiterung kurz vor dem  $\text{Ga}^{3+}$ -Peak unterschätzt

## 5.7 Quantitative Auswertung der chromatographischen Trennungen der GaOx-Modelllösungen mittels Speziesdesintegrations-Simulation

wird, wie an den Abweichungen zwischen den Messdaten und der Simulation in Abbildung 78 (links) bei  $t_R \approx 350$  s zu sehen ist. Für genauere Informationen zum verwendeten Rechensystem sei auf die Arbeit zur Entwicklung desselben<sup>[6]</sup> und den Abschnitt 5.3 dieser Arbeit verwiesen. Ebenso ist beim Vergleich dieses Chromatogramms mit der Simulation eine Abweichung zu sehen, die schon beim Peak-Fitting beobachtet worden ist. Die Schulter am  $[\text{GaOx}]^+$ -Peak kann nicht berücksichtigt werden, da die Simulation als Ausgangsanalyten nur  $[\text{GaOx}]^+$  und freie Gallium(III)-Ionen kennt. In Abbildung 78 (rechts) ist zu erkennen, dass bei Modelllösungen mit niedrigerem Oxalat-Gehalt die Spitze des  $\text{Ga}^{3+}$ -Signals nicht richtig simuliert werden kann. Dieser Effekt entfällt bei späteren Messreihen, wenn der pH-Wert durch Zugabe des Eluenten eingestellt wird. Dies lässt darauf schließen, dass für die Peakform, die hier nicht einer EMG-Funktion entspricht, die erste Zeit auf der Säule entscheidend ist, bis die aufgegebene Probenmenge komplett im Eluenten verteilt ist. Die Matrix der Modelllösung weist hier eine andere Elutionskraft auf als der Eluent selbst.

Mit dieser Simulation wurden alle chromatographischen Trennungen, die im vorherigen Abschnitt schon betrachtet worden sind, nochmals ausgewertet. In Abbildung 79 sind die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten und prozentuale Speziesanteile von  $[\text{GaOx}]^+$  vor der Trennung dargestellt.

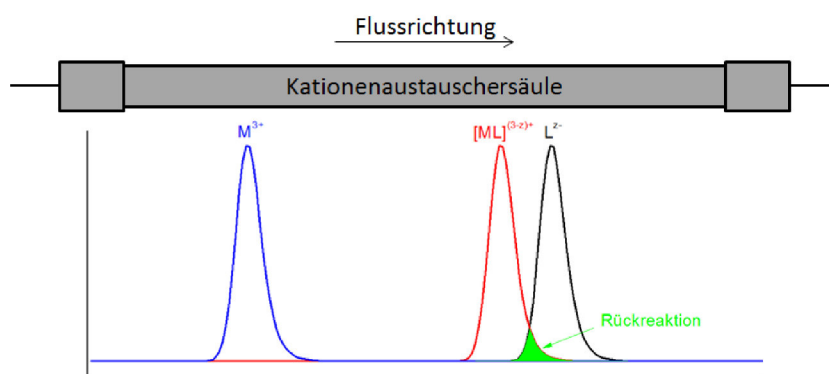


**Abbildung 79:** Darstellung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  (links) und des Anfangsanteils an  $[\text{GaOx}]^+$  gegen die Flussrate bei manueller pH-Werteinstellung ermittelt durch Anwendung der Simulation.

Es ist zu erkennen, dass prinzipiell größere Anfangskonzentrationen des Galliumoxalato-Komplexes und höhere Werte für  $k$  als bei der Auswertung durch



Peak-Fitting erhalten werden. Dabei führt eine höhere Anfangskonzentration direkt zu einem höheren  $k$ -Wert, da beide Bestimmungsmethoden von dem selben resultierenden Chromatogramm ausgehen. Die Abweichungen lassen sich damit erklären, dass bei der direkte Integration, wie schon weiter oben erwähnt,  $[\text{GaOx}]^+$ -Komplexe, die erst spät während der chromatographischen Trennung zerfallen, und somit noch nahe bei der eigentlichen Retentionszeit von  $[\text{GaOx}]^+$  eluiert werden, mit zum  $[\text{GaOx}]^+$ -Peak gezählt werden. Damit wird ein Endzustand nach der Trennung ermittelt, der einen zu geringen Zerfall widerspiegelt. Innerhalb der jetzt gemessenen Reihen ist zu sehen, dass die Werte für  $k$  mit abnehmendem Oxalat-Gehalt und steigender Flussrate größer werden. Eine grundsätzliche Betrachtung der Abhängigkeit von  $k$  soll anhand von Abbildung 80 erfolgen.



**Abbildung 80:** Schematische Darstellung der möglichen Rückreaktion des Spezieszerfalls.

In dieser Abbildung ist allgemein die kationenchromatographische Trennung einer Lösung mit dem Komplex  $[\text{ML}]^{(3-z)+}$ , dem freien Liganden  $\text{L}^{z-}$  und dem Metallion  $\text{M}^{3+}$  dargestellt. Das Metallion erfährt starke Retention, der Komplex geringe und der Ligand keine Retention. Dies führt im Verlauf der Messung zu einer räumlichen Trennung der verschiedenen Komponenten, wobei in dieser Darstellung die chromatographischen Peaks des Liganden und des Komplexes überlappen, was der Situation bei der Trennung der GaOx-Modelllösungen entspricht. Kommt es zu einem Zerfall des Komplexes  $[\text{ML}]^{(3-z)+}$ , so liegt das neu gebildete freie Metallion in räumlicher Nähe zum abgespaltenen Liganden und zum Teil zu freien Liganden vor.

Das Simulationsprogramm schließt eine Rückreaktion nach der Komplexdissoziation aus. Bei langsamen Flussraten wird anscheinend die räumliche Trennung von

## 5.7 Quantitative Auswertung der chromatographischen Trennungen der GaOx-Modelllösungen mittels Speziesdesintegrations-Simulation

---

$\text{Ga}^{3+}$ - und  $\text{Ox}^{2-}$ -Ionen nicht ausreichend schnell gewährleistet, weshalb in gewissem Maße die Rückreaktion, also die erneute Komplexbildung, erfolgen kann. Dieser Effekt nimmt mit steigender Flussrate ab und sorgt somit für eine höhere gemessene Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls, die die Anzahl der langfristig erfolgreichen Zerfallsreaktionen berücksichtigt. Für unendlich große Flussraten sollte die Geschwindigkeitskonstante gegen einen Maximalwert laufen, wenn die Rückreaktion vollständig unterbunden ist.

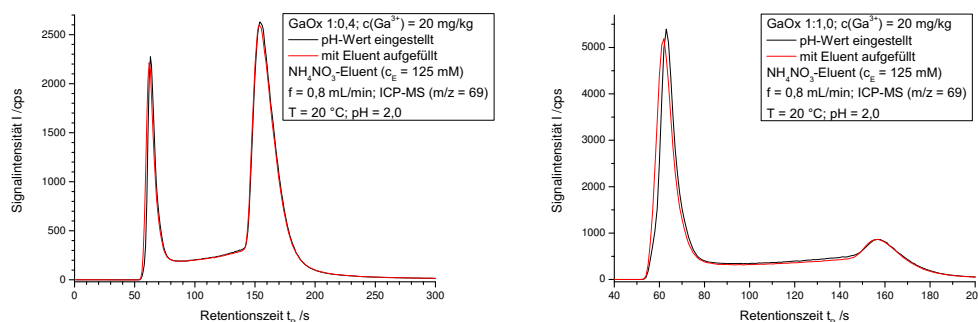
Mit steigendem Oxalatgehalt der Modelllösung nimmt auch die Menge an freien Oxalat-Ionen in der Lösung zu. Diese sind während der chromatographischen Trennung in der Nähe der Komplexe auf der Säule und können bei einem Spezieszerfall, wie in Abbildung 80 mit der grünen Fläche dargestellt, eine Komplexbildungsreaktion mit den gerade entstandenen Gallium-Ionen eingehen, was die Anzahl der effektiven Zerfälle verringert und zu kleineren Werten für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit zunehmendem Oxalat-Anteil führt.

Die prozentualen Speziesanteile vor der Trennung, die mithilfe der Simulation bestimmt wurden, stimmen für die Modelllösungen mit einem Gallium-zu-Oxalat-Verhältnis von 1:0,4 und 1:0,5 gut mit den thermodynamisch berechneten Verteilungen überein. Für die 1:0,1- und die 1:1,0-Lösung werden zu große Speziesanteile aus der Simulation erhalten. Für die Modelllösung mit äquimolaren Gallium-zu-Oxalat-Verhältnis lässt sich dies mit den oben beschriebenen Problemen bei der Anpassung der Simulation an die Messdaten erklären. Bei der 1:0,1-Lösung führt die Vernachlässigung der Galliumhydroxo-Komplexe in der Simulation zu diesen Abweichungen. Diese werden im Chromatogramm zu den zerfallenden  $[\text{GaOx}]^+$ -Komplexen gezählt, da ihre Retentionszeit im Bereich der Wanne zwischen den beiden chromatographischen Signalen liegt.

### 5.7.1 Einfluss der pH-Wert-Einstellung auf die Peakform

In den vorherigen Abschnitten kam einige Male zur Sprache, dass die Peakform (Schulter am  $[\text{GaOx}]^+$ -Peak und Signalspitze von  $\text{Ga}^{3+}$ ) aufgrund der manuellen Einstellung des pH-Wertes nicht optimal ist. Hier soll kurz an zwei Beispielen aufgezeigt werden, wie diesem Effekt entgegengewirkt werden kann. In Abbildung 81 werden jeweils zwei chromatographische Trennungen miteinander verglichen, die

sich nur darin unterscheiden, dass der pH-Wert der Modelllösung manuell mittels verdünnter Salpetersäure und Ammoniumhydroxidlösung oder durch Zugabe von Eluent eingestellt wurde. Die weiteren Messparameter blieben unverändert.



**Abbildung 81:** Vergleich verschiedener Chromatogramme bei unterschiedlicher Art der pH-Wert-Einstellung.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Schulter am  $[\text{GaOx}]^+$ -Peak beim Auffüllen mit Eluent verschwindet. Diese Schulter kann somit nicht  $[\text{GaOx}_2]^-$  zugeordnet werden, sondern ist ein Fragment der Diskrepanz zwischen Probenmatrix und Eluent. Auch die Form der  $\text{Ga}^{3+}$ -Peakspitze entspricht eher einer EMG-Funktion, was in späteren Simulationen besser zu erkennen ist.

Aufgrund der hier gewonnenen Erkenntnisse wird für folgende Messungen die Einstellung des pH-Wertes immer durch Auffüllen mit Eluent erfolgen. Hierbei muss nur darauf geachtet werden, dass der Eluent wirklich in der Lage ist, den gewünschten pH-Wert in der Modelllösung einzustellen. Bei  $\text{pH} = 2$  stellt dies aufgrund der hohen Protonenkonzentration kein Problem dar.

Auf die Frage, welchen Einfluss der zugegebene Eluent auf die Speziesverteilung hat, soll in Abschnitt 5.8.3 eingegangen werden.

## 5.8 Einfluss der Austausch-Kapazität auf die Speziesdesintegration des Galliumoxalato-Komplexes

Nachdem im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, dass sich die Speziesdesintegration von  $[\text{GaOx}]^+$  bei der chromatographischen Trennung von GaOx-Modelllösungen mittels der Speziesdesintegrations-Simulation gut beschreiben

## 5.8 Einfluss der Austauscher-Kapazität auf die Speziesdesintegration des Galliumoxalato-Komplexes

---

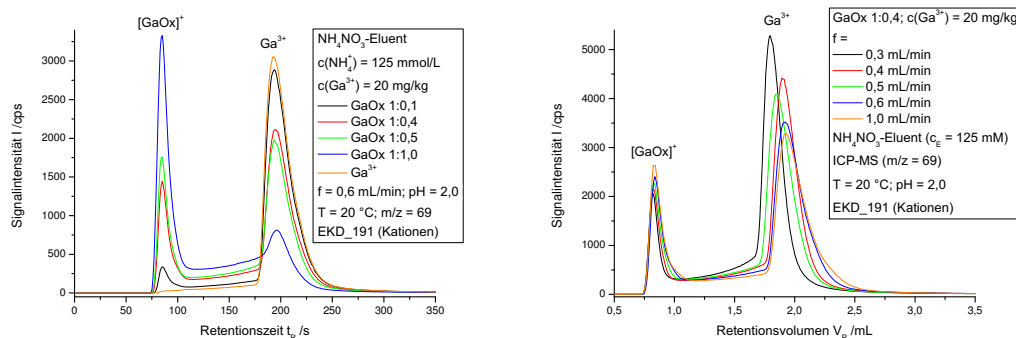
lässt, soll in diesem Abschnitt der Einfluss verschiedener Messparameter auf die Komplexdissoziation untersucht werden. Aus der klassischen Betrachtung der Kinetik von Reaktionen 1. Geschwindigkeitsordnung würde sich eine Betrachtung der Temperaturabhängigkeit als interessant erweisen. Allerdings konnte in früheren Arbeiten gezeigt werden, dass mit einer Änderung der Trenntemperatur im chromatographischen System eine nicht klar nachzuvollziehende Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts der Speziesverteilung während der Trennung einhergeht. Diese Veränderung der Speziesverteilung findet zeitgleich mit der Speziesdesintegration statt und lässt sich von dieser für die Auswertung nicht trennen. Eine messtechnisch interessante Frage ist die Abhängigkeit der Speziesdesintegration von der Austauscher-Kapazität der chromatographischen Trennsäule. Hier wurden zusätzlich zu der schon verwendeten Säule EKD\_191 noch die Säulen LMP\_017 und LMP\_018 getestet. Dabei hat LMP\_017 ca. ein Drittel der Kapazität von EKD\_191 und LMP\_018 ca. ein Zehntel. Weitere Informationen zur den Säulen und ihre Herstellung ist in Abschnitt 7 zu finden. Die Eluentkonzentration wurde so gewählt, dass ungefähr der gleiche Retentionsfaktor für  $\text{Ga}^{3+}$  auf allen drei Säulen erhalten wurde. Alle Modelllösungen, die in diesem Abschnitt verwendet wurden, wurden nach Einwaage der Stammlösungen von Gallium und Oxalsäure mit dem entsprechenden Eluenten aufgefüllt und so der pH-Wert der Lösung reguliert. Die Gallium-zu-Oxalat-Verhältnisse der Modelllösungen entsprechen denen aus dem vorherigen Abschnitt. Ebenfalls wurden die gleichen Flussraten verwendet, um die Reaktionszeitvariation durchzuführen.

Zunächst werden für die drei Säulen jeweils alle fünf Modelllösungen bei einer Flussrate und eine Modelllösung bei verschiedenen Flussraten gezeigt. Danach erfolgt der Vergleich von Chromatogrammen auf den drei Säulen und die erhaltenen kinetischen und thermodynamischen Daten werden aufgezeigt.

Um einen Überblick über die Messungen der Modelllösungen auf den verschiedenen Säulen nach Einstellen des pH-Wertes durch Zugabe von Eluent zu erhalten, werden hier für jede Säule die fünf Modelllösungen bei einer Flussrate von  $f = 0,6 \text{ mL/min}$  und die Modelllösung  $\text{GaOx } 1:0,4$  bei allen Flussraten, dann aber aufgetragen gegen das Retentionsvolumen  $V_R$ , gezeigt. Alle Chromatogramme sind hierbei auf gleichen Flächeninhalt in der gezeigten Darstellungsebene normiert, da

zum Teil Messungen von verschiedenen Tagen verglichen werden, die stark unterschiedliche Gesamtintegrale aufweisen.

In Abbildung 82 sind diese Auftragungen für die EKD\_191-Säule zu sehen.



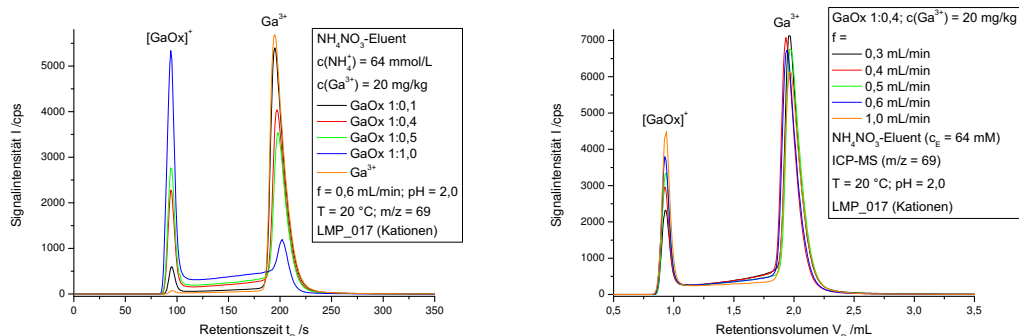
**Abbildung 82:** Kationenchromatographische Trennungen der GaOx-Modelllösungen auf der Säule EKD\_191 nach Einstellen des pH-Wertes durch Auffüllen mit Eluent gegen die Retentionszeit (links) und das Retentionsvolumen (rechts).

Es ist zu sehen, dass sich für die Auftragung gegen die Retentionszeit das zu erwartende Bild ergibt. Bei ungefähr gleich bleibenden Retentionszeiten nimmt der  $[GaOx]^+$ -Peak mit steigendem Oxalat-Gehalt der Modelllösung zu, während das  $Ga^{3+}$ -Signal kleiner wird. In der Darstellung gegen das Retentionsvolumen ist zu sehen, dass, ebenfalls wie zu erwarten, das  $[GaOx]^+$ -Signal der gezeigten 1:0,4-Lösung mit abnehmender Flussrate kleiner wird, während der  $Ga^{3+}$ -Peak und die Wanne zwischen den chromatographischen Signalen ansteigen, was mit der Speziesdesintegration des Komplexes zu erklären ist. Das Retentionsvolumen der freien Gallium(III)-Ionen schwankt allerdings ohne erkennbaren Trend bei den verschiedenen Flussraten. Dieser Effekt ist bei den Messungen mit manueller pH-Wert-Einstellung nicht aufgetreten. Ein kausaler Zusammenhang zwischen der Probenvorbereitung und dieser Schwankung kann nicht hergestellt werden, da die weiteren Messreihen diese Problematik nicht zeigen.

Für die Kationenaustauschersäule LMP\_017, die ungefähr ein Drittel der Kapazität von EKD\_191 aufweist, sind in Abbildung 83 einige Chromatogramme zu sehen.

Auch hier sind die bei EKD\_191 schon besprochenen und zu erwartenden Effekte

## 5.8 Einfluss der Austauscher-Kapazität auf die Speziesdesintegration des Galliumoxalato-Komplexes

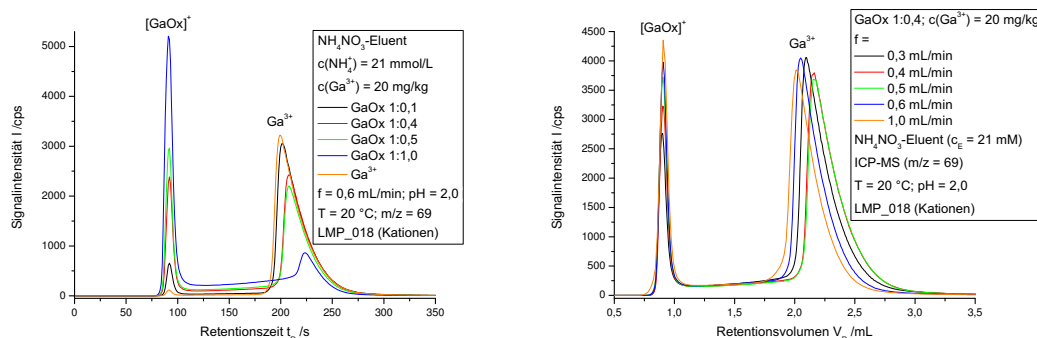


**Abbildung 83:** Kationenchromatographische Trennungen der GaOx-Modelllösungen auf der Säule LMP\_017 nach Einstellen des pH-Wertes durch Auffüllen mit Eluent gegen die Retentionszeit (links) und das Retentionsvolumen (rechts).

zu sehen; also die Abhängigkeit der Peakflächen vom Gallium-zu-Oxalat-Verhältnis und die Entwicklung der Peakhöhen bei der Auftragung gegen das Retentionsvolumen mit der Reaktionszeit, bzw. der Flussrate. Für die Signalthöhe des Komplex-Peaks ist deren Verlauf mit der Flussraten klar zu erkennen. Beim  $\text{Ga}^{3+}$ -Peak überlagert sich die eigentliche Höhenzunahme mit einer Verbreiterung der Peaks, weshalb hier die Entwicklung nicht direkt ersichtlich ist. Die vorher beobachteten Schwankungen des Retentionsvolumens von  $\text{Ga}^{3+}$  sind hier nur noch in sehr viel geringerem Maße zu sehen.

In Abbildung 84 sind diese Darstellungen auch für die Säule LMP\_018 zu sehen, die ca. ein Zehntel der Austauscherkapazität von EKD\_191 hat.

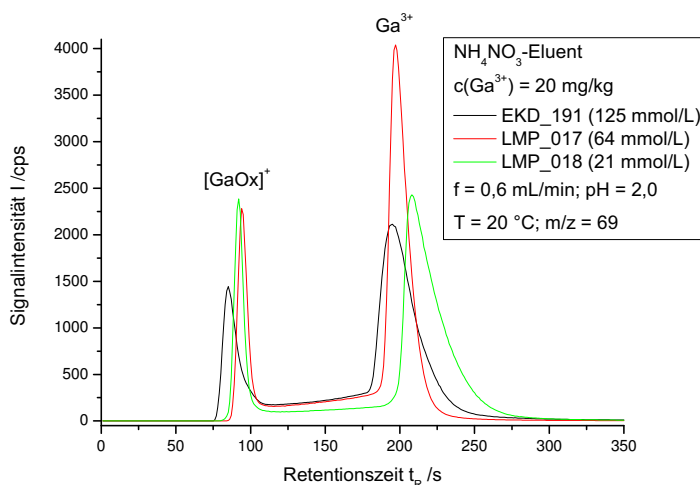
Diese Chromatogramme zeigen neben den schon beschriebenen Effekten noch einen weiteren. In der Darstellung der Chromatogramme der Modelllösungen gegen die Retentionszeit in Abbildung 84 (links) verschiebt sich die Retentionszeit der freien Gallium(III)-Ionen. Diese nimmt ab, je weniger Oxalat-Ionen in der Lösung vorliegen. Umgekehrt bedeutet dies, dass mit zunehmendem Anteil an  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen die Retentionszeit kleiner wird, da die thermodynamische Berechnung für geringere Oxalat-Konzentrationen höhere Anteile an freien Gallium-Ionen vorhersagt. In diesem Fall ist dieser Effekt wahrscheinlich auf eine Überladung der Säule zurückzuführen. Diese These wird durch das extrem ausgeprägte Tailing des chromatographischen Peaks und der kleinen Austauscherkapazität der Säule unterstützt.



**Abbildung 84:** Kationenchromatographische Trennungen der GaOx-Modelllösungen auf der Säule LMP\_018 nach Einstellen des pH-Wertes durch Auffüllen mit Eluent gegen die Retentionszeit (links) und das Retentionsvolumen (rechts).

### 5.8.1 Vergleich der Trennungen der GaOx-Modelllösungen auf dem verschiedenen Trennsäulen

Für einen Vergleich der drei Säulen wurden Modelllösungen mit einem Gallium-zu-Oxalat-Verhältnis von 1:0,4 vermessen. Die Lösungen unterscheiden sich nur bezüglich der Konzentration des Eluenten, mit dem sie aufgefüllt wurden. In Abbildung 85 sind die drei erhaltenen Chromatogramme dargestellt.



**Abbildung 85:** Vergleich der Chromatogramme von GaOx 1:0,4-Modelllösungen auf den Säulen EKD\_191, LMP\_017 und LMP\_018.

Einige interessante Unterschiede zwischen den Säulen sind in diesen Chromato-

grammen zu erkennen. Zunächst weist EKD\_191 die geringste Retentionszeit von  $[\text{GaOx}]^+$  auf, was mit der ebenfalls kleinsten Totzeit für diese Säule korrespondiert. Die beiden LMP-Säulen generieren für den  $[\text{GaOx}]^+$ -Peak ähnliche Signalformen, während die EKD\_191 ein breiteres Signal hervorruft. Für den  $\text{Ga}^{3+}$ -Peak hingegen zeigt zwar die LMP\_017 immernoch die beste Signalform, allerdings ist ein starkes Tailing für LMP\_018 zu sehen, welches, wie weiter oben beschrieben, auf eine Überladung der Säule zurückzuführen ist. EKD\_191 weist hier ebenfalls eine breitere Signalform auf.

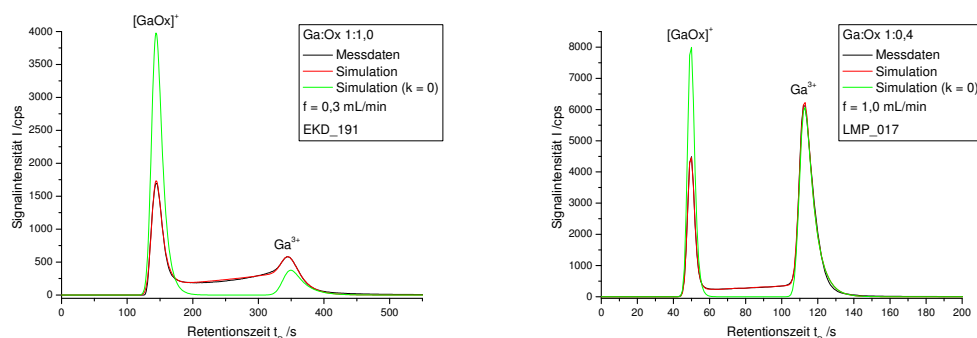
### 5.8.2 Kinetische und thermodynamische Ergebnisse aus der Kapazitäts-Variation der Trennsäulen

Bei der Auswertung der ionenchromatographischen Trennungen der GaOx-Modelllösungen mit manueller pH-Einstellung konnte in Abbildung 79 gezeigt werden, dass Auswertung der erhaltenen Chromatogramme durch Peak-Fitting nur wenig zu den Daten hinzufügen konnte, die durch die Simulationen erhalten wurden. Außerdem ordnet die Simulation, besonders für spät während der Trennung zerfallende Analyten, diese der richtigen Spezies zu, was das Peak-Fitting nicht zu leisten im Stande ist. Deswegen soll für die Betrachtung der Kapazitäts-Variation nur eine Auswertung mittels Simulation durchgeführt werden.

Für einen Überblick der Simulationen sind in Abbildung 86 zwei Chromatogramme mit den dazu gehörigen Simulationen dargestellt. Ebenfalls ist hier jeweils ein Chromatogramm zu sehen, das die Anfangskonzentrationen und Peakparameter aus der Simulation verwendet, dabei aber die Geschwindigkeitskonstante des Komplexzerfalls auf Null setzt. Diese Auftragung gibt also wieder, wie ein Chromatogramm der jeweiligen Modelllösung aussehen würde, wenn  $[\text{GaOx}]^+$  kinetisch ausreichend inert wäre.

Es ist, besonders im Vergleich zu Abbildung 78, zu sehen, dass die chromatographisch bedingten Probleme der ersten Simulationen größtenteils behoben werden konnten. Die Simulation der  $\text{Ga}^{3+}$ -Peakspitze erfolgt auch für die hier nicht explizit gezeigte GaOx 1:0,4-Modelllösung auf der EKD\_191-Säule und Modelllösungen mit geringerem Oxalat-Gehalt in besserer Weise. Ebenso sind die Probleme der Schulter am  $[\text{GaOx}]^+$ -Peak nicht mehr vorhanden. Allerdings besteht weiter-

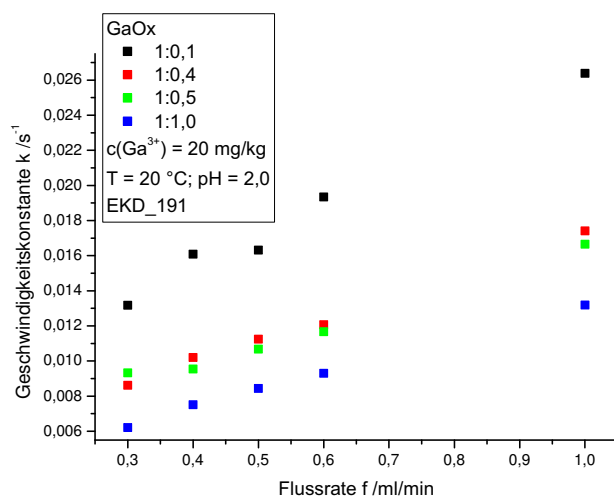




**Abbildung 86:** Exemplarische Darstellung von kationenchromatographischen Trennungen und den dazugehörigen Simulationen für die Kapazitäts-Variation.

hin die Ungenauigkeit, dass die Wanne zwischen den Peaks besonders für niedrige Flussraten bei der GaOx 1:1,0-Modelllösung nicht gut simuliert werden kann. Dieses Problem ist, wie weiter oben schon erläutert, simulationsbedingt.

Hier sollen die Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Speziesdesintegration von  $[GaOx]^+$  für die einzelnen Säulen dargestellt werden. Zunächst ist in Abbildung 87 der Verlauf von  $k$  gegen die Flussrate  $f$  für EKD\_191 zu sehen.



**Abbildung 87:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  des Komplexzerfalls für EKD\_191 gegen die Flussrate.

Es ist analog zu Abbildung 79 (links) zu erkennen, dass die Werte für  $k$  von der

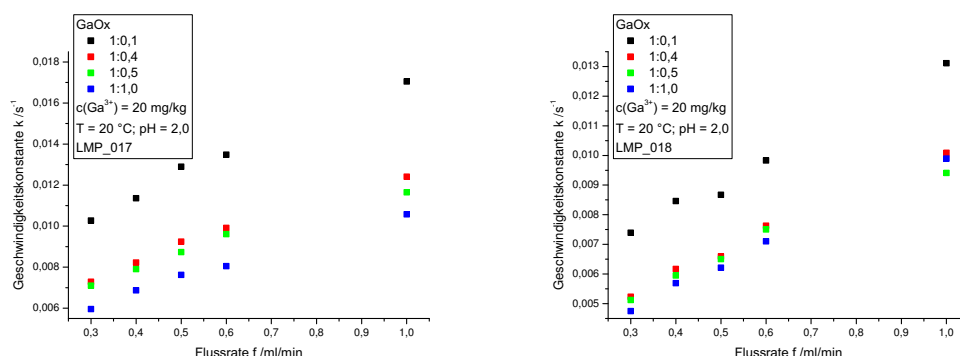
## 5.8 Einfluss der Austauscher-Kapazität auf die Speziesdesintegration des Galliumoxalato-Komplexes

---

verwendeten Modelllösung und der Flussrate abhängen. Mit zunehmender Flussrate und abnehmendem Oxalat-Gehalt steigt die Geschwindigkeitskonstante. Einzige Ausnahme bilden hier die 1:0,4- und 1:0,5-Lösungen, die bei einem Fluss von  $f = 0,3 \frac{mL}{min}$  ihre Plätze tauschen. Ein Teil dieses Effektes liegt, wie schon weiter oben angeklungen ist, in der Grundannahme der Simulation, dass Komplexzerfallsreaktionen in diesem System nur irreversibel stattfinden können. Dies ist nur gegeben, wenn die gerade durch Oxalat-Abspaltung entstandenen  $Ga^{3+}$ -Ionen schneller Retention erfahren und dabei von den Oxalat-Ionen räumlich entfernt werden, als eine Rückreaktion erfolgen kann. Bei größeren Flussraten werden die Oxalat-Ionen, die nahe des Totvolumens eluieren, schneller von den entstandenen freien Gallium-Ionen separiert und höhere  $k$ -Werte werden gemessen. Im thermodynamischen Gleichgewicht liegen in der Modelllösung neben den Komplexen und den freien  $Ga^{3+}$ -Ionen noch Oxalat-Ionen vor. Diese eluieren gemeinsam mit den  $[GaOx]^+$ -Komplexen nahe der Totzeit. Die positiv geladenen Komplexe erfahren auf der Kationentauschersäule bei den hohen Eluentkonzentrationen, die notwendig sind, um  $Ga^{3+}$ -Ionen in praktikablen Zeiten zu eluieren, keine messbare Retention. Somit sind neben Oxalat-Ionen, die gerade aus einem Komplexzerfall hervorgegangen sind, auch noch freie Oxalat-Ionen den gerade entstandenen Gallium-Ionen während der Trennung räumlich nahe und können mit diesen die Komplexbildungsreaktion eingehen. Da die Konzentration an freien Oxalat-Ionen mit zunehmendem Oxalat-Anteil in der Modelllösung steigt, werden mit zunehmendem Oxalat-Anteil zu kleine Werte für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  des Komplexzerfalls erhalten.

Für die Säulen LMP\_017 und \_018 sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten in Abbildung 88 dargestellt.

Der Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für diese beiden Säulen zeigt qualitativ den gleichen Verlauf, wie für EKD\_191. Für LMP\_018 rutschen die  $k$ -Werte für die drei Modelllösungen mit den höheren Oxalat-Gehalten näher zusammen und es kommt bei einem Fluss von  $f = 1,0 \frac{mL}{min}$  dazu, dass die GaOx 1:1,0-Lösung eine höhere Geschwindigkeitskonstante liefert als die 1:0,5-Lösung. Ansonsten können für die Erklärung der Unterschiede innerhalb einer Säulenmessreihe die eben genannten Argumentationen angelegt werden.

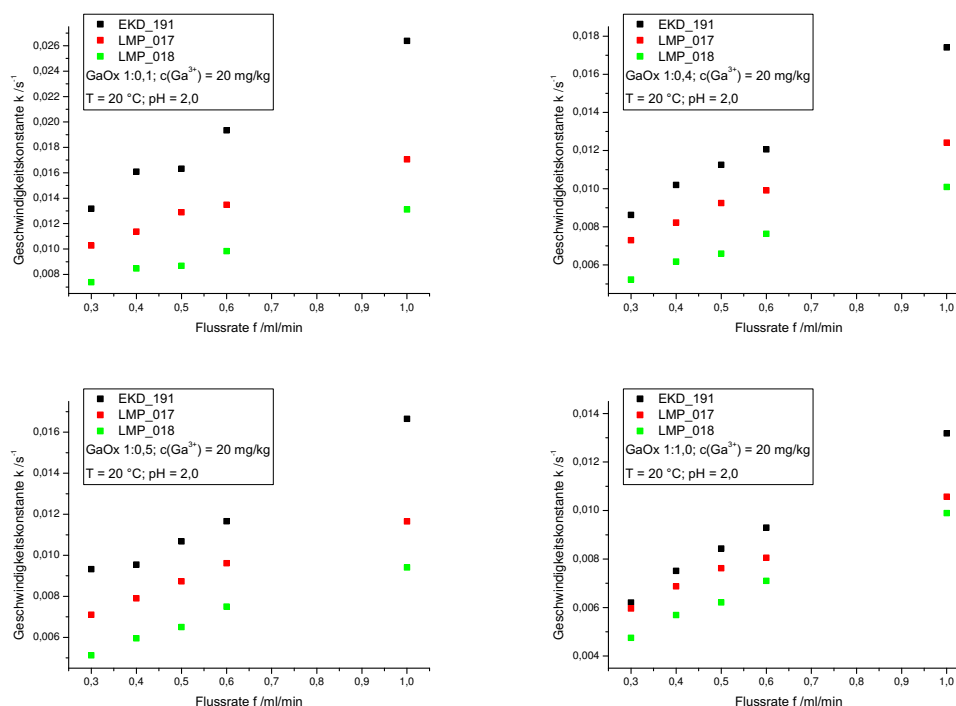


**Abbildung 88:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  des Komplexzerfalls für LMP\_017 (links) und LMP\_018 (rechts) gegen die Flussrate.

Nach der Betrachtung der Unterschiede innerhalb einer Messreihe für eine bestimmte Säule sollen jetzt die Messreihen der unterschiedlichen Säulen für eine Modelllösung verglichen werden. In Abbildung 89 sind für die vier Modelllösungen jeweils die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zu sehen.

Diese Auftragungen zeigen für alle Modelllösungen qualitativ ein sehr ähnliches Bild. Mit zunehmender Austauscherkapazität der Säule nimmt auch die erhaltene Geschwindigkeitskonstante zu. Zwei Parameter unterscheiden sich jeweils für die verschiedenen Säulen bei gleichem Gallium-zu-Oxalat-Verhältnis; die Anzahl der Austauscherfunktionen des Säulenmaterials und die Eluentkonzentration. Da ein ähnlicher Retentionsfaktor für  $\text{Ga}^{3+}$  auf den unterschiedlichen Säulen angestrebt wurde, ist die effektiv verfügbare Anzahl an Austauscherplätzen pro Säule auch ähnlich. Die eigentlich höhere Anzahl an prinzipiell vorhandenen Austauscherplätzen ist durch den höher konzentrierten Eluenten belegt und somit angepasst worden. Der verbleibende Unterschied zwischen den Messreihen ist die Eluentkonzentration. Diese hat wohl einen Einfluss auf die erhaltenen  $k$ -Werte. Anschaulich lässt sich dies mit einer schwachen Koordination der Nitrat-Ionen des Eluenten an die im Zerfall entstehenden  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen erklären, die dadurch abgeschirmt werden und nicht mehr so einfach mit den räumlich nahe liegenden Oxalat-Ionen die Rückreaktion eingehen können.

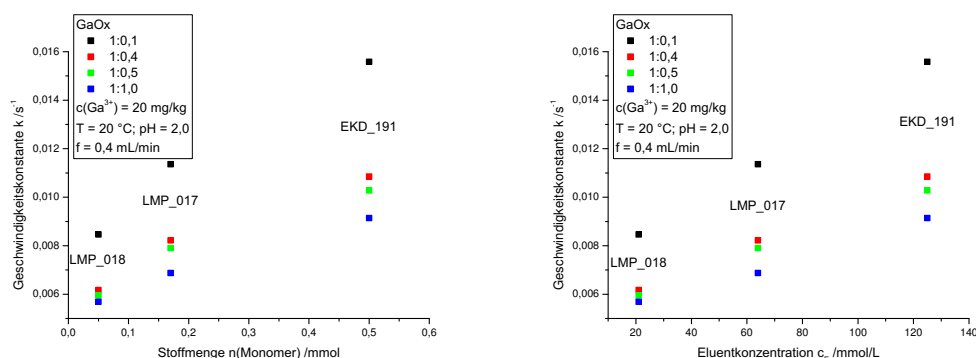
## 5.8 Einfluss der Austauscher-Kapazität auf die Speziesdesintegration des Galliumoxalato-Komplexes



**Abbildung 89:** Entwicklung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  des Komplexzerfalls für die einzelnen Modelllösungen mit GaOx 1:0,1 (oben links), 1:0,4 (oben rechts), 1:0,5 (unten links) und 1:1,0 (unten rechts).

Ein weiterer Ansatz zur Betrachtung dieser Ergebnisse ist die Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  des Komplexzerfall in Abhängigkeit von der eingesetzten Monomerkonzentration in der Herstellung (Abs. 7.5) und der Eluentkonzentration, die notwendig ist, um ein ähnliches Retentionsverhalten hervorzurufen. Dies ist in Abbildung 90 geschehen.

Diese Auftragungen zeigen einen Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  mit der eingesetzten Stoffmenge des Monomers in der Säulenherstellung und damit auch der zu erwartenden Kapazität, sowie mit der Eluentkonzentration, die ebenfalls mit der Kapazität in Zusammenhang gebracht werden kann. Zur Erklärung dieses Verlaufs können die weiter oben erläuterten Argumentationen angewendet werden, um sowohl die Unterschiede zwischen den Daten der verschiedenen Modelllösungen, als auch zwischen den Säulen zu erklären.

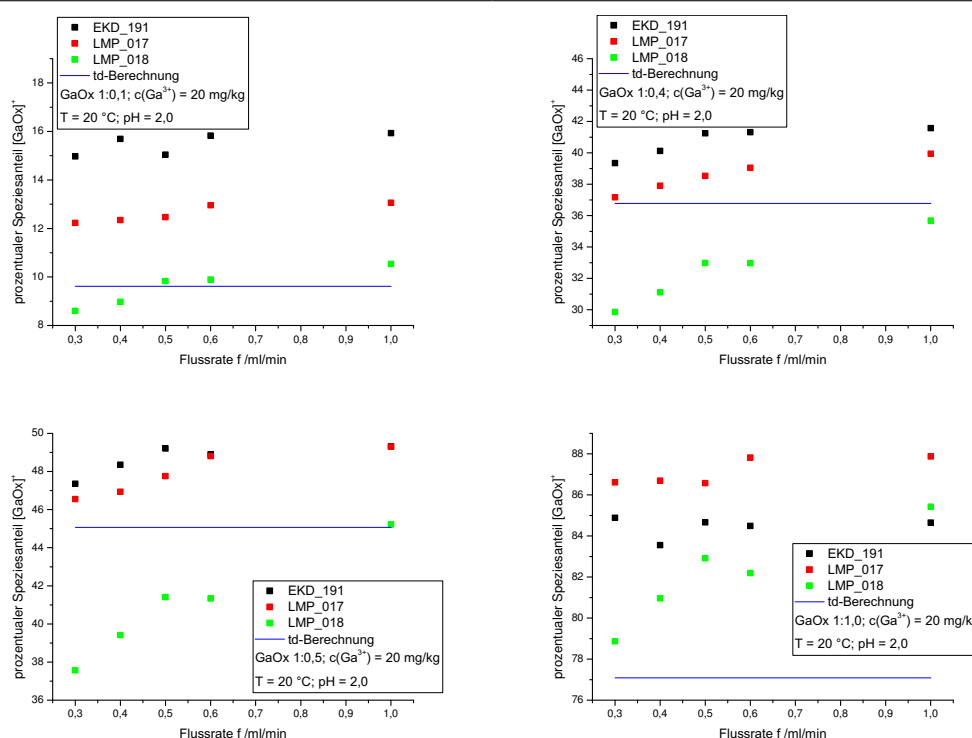


**Abbildung 90:** Darstellung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  des Komplexzerfalls in Abhängigkeit von der zur Säulenherstellung eingesetzten Monomerstoffmenge (links) und der verwendeten Eluentkonzentration  $c_E$ .

Neben der kinetischen Information aus obigem Abschnitt lassen sich auch thermodynamische Daten aus den Simulationen erhalten. In Abbildung 91 sind die errechneten prozentualen Speziesanteile von  $[\text{GaOx}]^+$  vor der chromatographischen Trennung für die verschiedenen Gallium-zu-Oxalat-Verhältnisse im Säulenvergleich dargestellt.

Auch hier zeigen sich für drei der vier Modelllösungen qualitativ ähnliche Auftragungen. Mit steigender Austauscherkapazität und Eluentkonzentration nimmt der erhaltene Speziesanteil von  $[\text{GaOx}]^+$  zu. Der thermodynamisch berechnete Speziesanteil liegt in der Nähe der Werte der LMP\_018-Messreihe oder leicht darüber. Nur die GaOx 1:1,0-Lösungen zeigen ein etwas anderes Bild. Die LMP\_017-Messreihe liefert die höchsten Speziesanteile und die thermodynamische Berechnung zeigt Differenzen von mehr als 10% zu den Ergebnissen der Simulation. Diese Abweichungen dürften in der schlechteren Anpassung der Simulation an die Messdaten für die 1:1,0-Lösungen liegen, die in Abbildung 86 schon gezeigt worden sind. Ob die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Modelllösungen mit gleichem Gallium-zu-Oxalat-Verhältnis nun aus der Auswertung mittels Simulation oder schon in der Probenvorbereitung begründet liegen, kann hier nicht endgültig geklärt werden. Eine erste Diskussion des Einflusses der Eluentkonzentration auf die Speziesverteilung soll in Abschnitt 5.8.3 durchgeführt werden.

## 5.8 Einfluss der Austauscher-Kapazität auf die Speziesdesintegration des Galliumoxalato-Komplexes

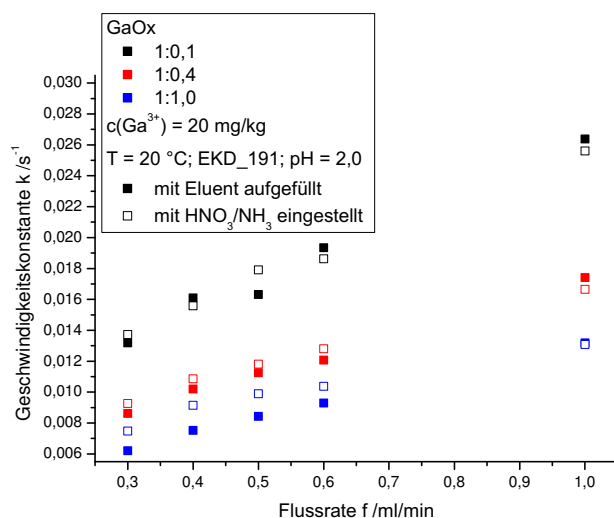


**Abbildung 91:** Entwicklung des prozentualen Speziesanteils von  $[\text{GaOx}]^+$  vor der Trennung für die einzelnen Gallium-zu-Oxalat-Verhältnisse mit  $\text{GaOx}$  1:0,1 (oben links), 1:0,4 (oben rechts), 1:0,5 (unten links) und 1:1,0 (unten rechts).

### Einfluss der pH-Wert-Einstellung auf die erhaltenen kinetischen Daten

Nachdem in Abbildung 81 gezeigt wurde, dass das Einstellen des pH-Wertes der Modelllösungen durch Auffüllen mit Eluent eine bessere Signalform im Chromatogramm hervorruft, sollen hier die jeweils erhaltenen kinetischen Daten für die Messreihen mit der Säule EKD\_191 für beide Arten der pH-Wert-Einstellung verglichen werden. In Abbildung 92 sind die  $k$ -Werte für drei der vier Gallium-zu-Oxalat-Verhältnisse vergleichend dargestellt.

Auf die Auftragung der Messwerte für  $\text{GaOx}$  1:0,5 wurde hier für eine bessere Übersichtlichkeit verzichtet. Die  $k$ -Werte für die einzelnen Gallium-zu-Oxalat-Verhältnisse sind sehr ähnlich und liegen im Bereich der Messgenauigkeit des gesamten Verfahrens. Es kann kein Trend für die Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Einstellung des pH-Wertes festgestellt werden. Allerdings ist die Einstellung mittels Eluentzugabe zu bevorzugen, da bessere Signalformen



**Abbildung 92:** Vergleich der Entwicklung der Geschwindigkeitskonstanten des Komplexzerfalls in Abhängigkeit von der pH-Wert-Einstellung.

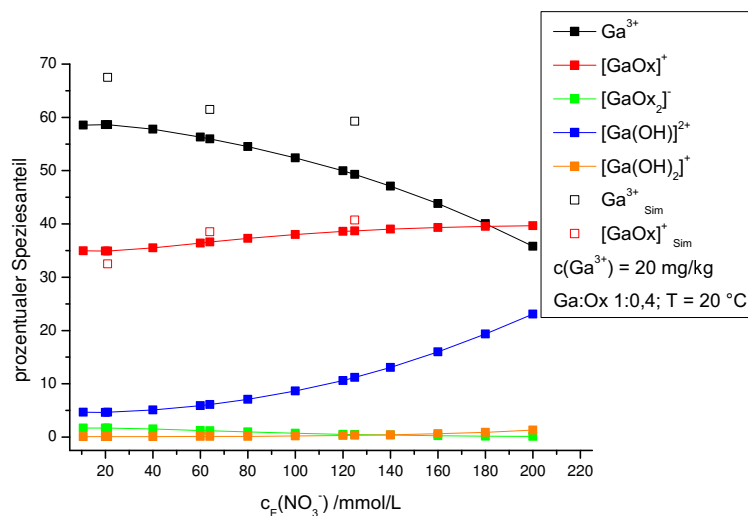
erhalten werden, die Anpassung der Simulation an die Messdaten mit geringeren Abweichungen gelingt und das Ansetzen der Modelllösungen auf diese Weise besser reproduzierbar ist.

### 5.8.3 Einfluss der Eluentkonzentration auf die Speziesverteilung

In den vorherigen Abschnitten ist einige Male angeklungen, dass nicht ganz klar ist, welchen Einfluss die Zugabe des Eluenten zum Einstellen des pH-Wertes der Modelllösungen hat. Deshalb sollen hier einige Überlegungen dazu angestellt werden. Eine einfache Methode zur ersten Abschätzung ist die thermodynamische Berechnung der Speziesverteilung. Dabei wurde eine Modelllösung mit einem Gallium-zu-Oxalat-Verhältnis von 1:0,4 betrachtet. Die Eluentkonzentration, also die Konzentrationen an  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_4^+$ , wurden so gewählt, dass nur mit diesen beiden Ionen ein pH-Wert von 2,0 in der Lösung erhalten wird. In Abbildung 93 sind die thermodynamisch berechneten Speziesverteilungen für diese Modelllösungen dargestellt.

Mit zunehmender Eluentkonzentration nimmt laut Berechnung der Anteil der freien Gallium-Ionen ab, der  $[\text{GaOx}]^+$ -Anteil steigt leicht an und die Galliumhydroxidbildung nimmt stark zu. Zusätzlich zu den Speziesverteilungen der Modelllösungen,

## 5.9 Zusammenfassung der Untersuchungen der 1-1-Komplexe verschiedener dreiwertiger Metallionen bezüglich ihrer Inertheit/Labilität



**Abbildung 93:** Darstellung des Einflusses der Eluentkonzentration auf die berechnete und gemessene Speziesverteilung für GaOx 1:0,4.

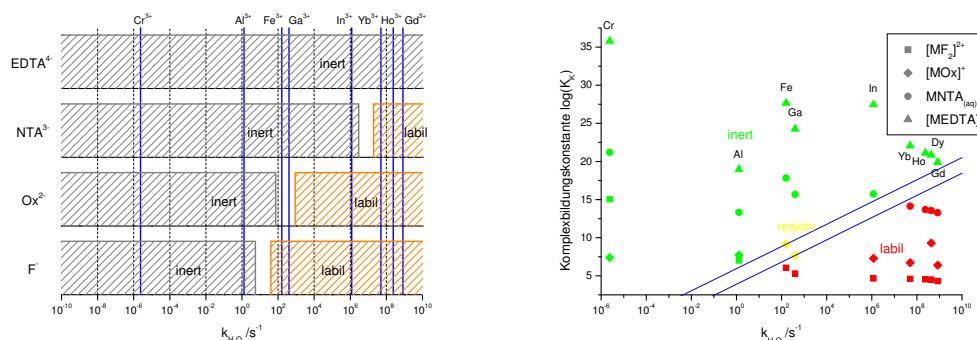
bei denen die Eluentkonzentration zwischen  $c(\text{NO}_3^-) = 10,75 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  und  $200 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  variiert wurde, sind in Abbildung 93 die aus den Simulationen erhaltenen Speziesverteilungen eingetragen. Allerdings ist dazu anzumerken, dass die Summe der Speziesanteile für die  $[\text{GaOx}]^+$ -Komplexe und die Gallium-Ionen 100% beträgt. Eventuell auftretende, andere Spezies werden nicht simuliert. Es ist aber schon in diesem einfachen Vergleich zu sehen, dass die aus der Simulation erhaltenen Speziesverteilungen dem gleichen Trend folgen wie die thermodynamische Berechnung. Der Anteil an  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen wird kleiner und der Anteil an  $[\text{GaOx}]^+$ -Komplexionen wird größer. Über das Verhalten der Hydroxide kann aus der hier verwendeten Auswertung keine Angabe gemacht werden.

## 5.9 Zusammenfassung der Untersuchungen der 1-1-Komplexe verschiedener dreiwertiger Metallionen bezüglich ihrer Inertheit/Labilität

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Untersuchungen der 1-1-Komplexe von Metall(III)-Ionen zusammengefasst werden. Es wurden in den Abschnitten 5.4 und 5.5 verschiedene  $\text{M}^{3+}$ -Ionen darauf hin untersucht, ob deren 1-1-Komplexe mit den Liganden  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ox}^{2-}$ ,  $\text{NTA}^{3-}$  und  $\text{EDTA}^{4-}$  kinetisch ausreichend inert sind, um



eine ionenchromatographische Bestimmung möglich zu machen. Die Komplexzentren unterscheiden sich dabei in Bezug auf ihre Ligandenaustauschkinetik, in Abbildung 9 in Abschnitt 4.7.4 für den Aqua-Liganden-Austausch dargestellt. Eine Zusammenfassung der hier erhaltenen Ergebnisse ist in Abbildung 94 zusehen.



**Abbildung 94:** Darstellung der Ergebnisse der Untersuchungen zur Inertheit von 1-1-Komplexen dreiwertiger Metallionen in Abhängigkeit vom Liganden gegen die Zähigkeit des Liganden (links) und die logarithmierte Komplexbildungskonstante (rechts).

In dieser Abbildung sind der Übersichtlichkeit halber einige Komplexzentren nicht aufgeführt. Deren Lage in der Auftragung lässt sich aber logisch erschließen. Der untersuchte Geschwindigkeitsbereich erstreckt sich von Chrom(III)-Ionen mit einer sehr langsamen Ligandenaustauschrate bis hin zu den Lanthanoiden mit sehr schnellen Austauschraten. Die EDTA-Komplexe aller Metallionen sind kinetisch ausreichend inert. Für NTA<sup>3-</sup> als Komplexbildner sind nur alle M<sup>3+</sup>-Ionen, die einen langsameren Aqua-Liganden-Austausch aufweisen als die Lanthanoid-Ionen, also Cr<sup>3+</sup> bis In<sup>3+</sup> ausreichend inert. Wird Oxalat als Ligand verwendet, so verschiebt sich die Grenze zwischen inerten und labilen Komplexen in den Bereich der Eisen(III)- und Gallium(III)-Ionen, und für die Fluorid-Ionen liegt dieser Übergangsbereich zwischen Fe<sup>3+</sup> und Al<sup>3+</sup>. Insgesamt vergrößert sich der inerte Bereich in Richtung schnellerer Aqua-Liganden-Austauschrate mit zunehmender Zähigkeit der betrachteten Liganden von einzähnig (Fluorid) bis vierzähnig (EDTA). Komplexzentren, die für einen bestimmten Komplexbildner im labilen Bereich von Abbildung 94 zu finden sind, zeigen eine so schnelle Ligandenaustauschrate, dass nur das freie Metallion nach ionenchromatographischer Trennung detektiert werden kann. Im Gegensatz dazu ist die Ligandenaustauschrate für Metallionen,

## 5.9 Zusammenfassung der Untersuchungen der 1-1-Komplexe verschiedener dreiwertiger Metallionen bezüglich ihrer Inertheit/Labilität

---

die für einen bestimmten Liganden im inerten Bereich liegen, sehr viel langsamer als die IC-Messung und nur der Komplex wird aufgezeichnet. Zwei Metall-Ligand-Kombinationen liegen im Grenzgebiet zwischen den beiden Bereichen. Für  $[\text{FeOx}]^+$  und  $[\text{GaOx}]^+$  läuft der Ligandenaustausch auf einer ähnlichen Zeitskala ab, wie die chromatographische Trennung. Dies bedeutet, dass die erhaltenen Ergebnisse für solche Modelllösungen ein Produkt zweier Prozesse sind, zum einen die chromatographische Trennung der einzelnen Spezies und zum anderen die zeitgleich ablaufende Speziesdesintegration. Die sehr stark ausgeprägte Neigung von Eisen(III)-Ionen in wässriger Lösung Hydroxo-Komplexe auszubilden und die schlechten Nachweisgrenzen des ICP-AES für Eisen machen die quantitative Auswertung der Eisen-Messungen schwer möglich, wie in Abbildung 36 und den dazugehörigen Erläuterungen schon aufgezeigt wurde.

Ebenfalls in Abbildung 94 (rechts) sind zwei Geraden eingezeichnet, die empirisch eine rechnerische Vorhersage erlauben, ob ein 1-1-Komplex eines dreiwertigen Metallions inert oder labil ist. Der Bereich oberhalb der oberen Linie beinhaltet inerte Komplexe, während unterhalb der unteren Linie die labilen angesiedelt sind. Zwischen den beiden Geraden liegen Spezies, deren Zerfall auf einer ähnlichen Zeitskala abläuft, wie die chromatographische Trennung. Um vorhersagen zu können, wo ein Komplex in dieser Auftragung zu finden sein müsste, wurde der *inert/labil*-Wert  $i/l$  definiert, der nach Gleichung (93) berechnet wird.

$$i/l = \log(K_K) - 1,45 \cdot \log(k_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (93)$$

Um die Einteilung in die drei Kategorien *inert*, *reaktiv* und *labil* zu ermitteln, werden drei Fälle für den  $i/l$ -Wert unterschieden. Ist  $i/l < 3,90$ , so ist der zugrundeliegende Komplex labil, ist aber  $i/l > 5,94$ , so ist der Komplex inert, und für alle Fälle von  $i/l$  zwischen 3,90 und 5,94 ist ein reaktives Verhalten auf der Zeitskala der Chromatographie zu erwarten. Mit dieser relativ einfachen, empirischen Berechnung lässt sich die Inertheit, bzw. Labilität eines 1-1-Komplexes eines dreiwertigen Metallions vorhersagen. Dabei sollten, soweit möglich, die Standardbedingungen bezüglich der experimentellen Parameter eingehalten werden. Dies trifft im Besonderen für die Temperatur und Ionenstärke der betrachteten Lösungen zu. Ähnliche Einteilungen sollten sich auch für andere Komplex-Klassen mit

anderer Wertigkeit finden lassen.

In Abschnitt 5.1 wurden verschiedene Voraussagen bezüglich der Inertheit von 1-1-Komplexen in Abhängigkeit von ihrer Zähnigkeit getätigt. Diese sollen hier überprüft werden. Durch den Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten des Aqua-Liganden-Austauschs mit dem möglichen Messfenster einer chromatographischen Messung wurde vorhergesagt, dass Komplexzerfallsreaktionen mit einem  $k$ -Wert kleiner als  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  inert, und somit mit IC messbar sein sollten. Für die Fluorido-Komplexe, deren Liganden die gleiche Zähnigkeit, wie die Aqua-Komplexe aufweisen, sollte somit nur der  $[\text{CrF}]^{2+}$ -Komplex ausreichend inert sein. Die Messreihen zeigen aber auch, dass der  $[\text{AlF}]^{2+}$ -Komplex mittels IC zu untersuchen ist, während die schneller austauschenden Metallionen keine inerten 1-1-Fluorido-Komplexe bilden. Diese Verschiebung der Grenze zwischen inerten und labilen Komplexen für Fluorido- relativ zu Aqua-Liganden in Richtung Metallionen mit schnellerer Ligandenaustauschkinetik, wie in Abbildung 94 gezeigt, lässt sich durch die stark erhöhte elektrostatische Anziehung zwischen Metallion und negativ geladenem  $\text{F}^-$ -Ion erklären.

Die 1-1-Komplexe mit Oxalato-Liganden von Chrom, Aluminium, Eisen und Gallium sollten nach Tabelle 2 inert sein. Für die Chrom- und Aluminium-Komplexe trifft dies zu, während für Eisen und Gallium die Kinetik des Komplexzerfalls auf der gleichen Zeitskala abläuft, wie die chromatographische Trennung, wobei die Auswertung der Chromatogramme der Eisen-Messungen durch stark ausgeprägte Ausbildung von Hydroxo-Komplexen erschwert wird. Unter der Annahme, dass der messbare Bereich korrekt ist, müsste für 1-1-Oxalato-Komplexe die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten hin zu größeren  $k$ -Werten verschoben werden.

Die NTA-Komplexe aller Metallionen, mit langsamerer Ligandenaustauschkinetik als die Lanthanoide, sollten inert sein. Dies entspricht auch den Ergebnissen der ionenchromatographischen Messungen. Allerdings wurde auch berechnet, dass die NTA-Komplexe der späten Lanthanoiden auf der selben Zeitskala zerfallen, wie die chromatographische Trennung. Es konnten aber keine Ln-NTA-Komplexe detektiert werden, weshalb der Schluss nahe liegt, dass deren Ligandenaustauschkinetik schneller als vorhergesagt sind.

Die EDTA-Komplexe aller untersuchter Metallionen in dieser Arbeit wurden als inert auf der chromatographischen Zeitskala befunden. Dieses Ergebnis steht im

### *5.9 Zusammenfassung der Untersuchungen der 1-1-Komplexe verschiedener dreiwertiger Metallionen bezüglich ihrer Inertheit/Labilität*

---

Widerspruch zu den Berechnungen in Tabelle 2. Für die EDTA-Komplexe der Lanthanoiden werden in der Berechnung zu schnelle Ligandenaustauschraten erhalten. Der Galliumoxalato-Komplex wurde quantitativ untersucht und es konnte gezeigt werden, dass der Komplexzerfall, der der Speziesdesintegration während der Trennung zugrunde liegt, nach einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz 1. Ordnung zu beschreiben ist. Somit kann mit einigen Einschränkungen und Ungenauigkeiten die Speziesverteilung in der untersuchten Probe, die direkt aus dem Chromatogramm nicht zugänglich ist, durch eine Simulation des Zerfallsprozesses auf der Trennsäule ermittelt werden.

Dieser Überblick sollte sich qualitativ auf weitere Liganden und deren 1-1-Komplexe mit dreiwertigen Metallionen, wie zum Beispiel HEDTA oder DTPA, in Abhängigkeit von ihrer Zähnigkeit übertragen lassen.

### 5.10 Untersuchungen zur Rückreaktion der Speziesdesintegration

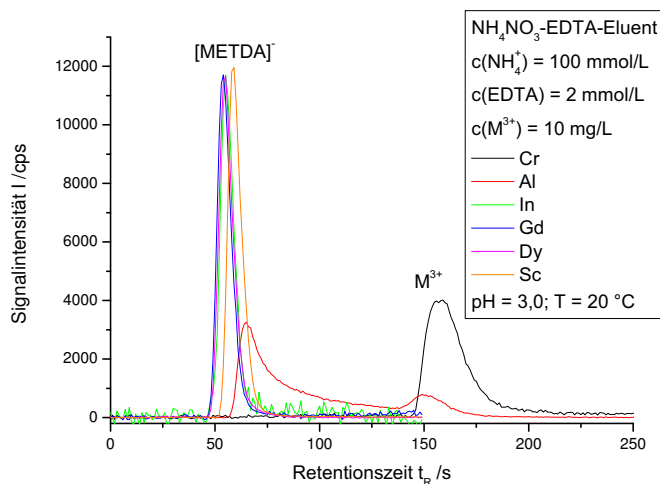
In der theoretischen Einleitung im Abschnitt 4.7.1 wurde aufgezeigt, dass sich das Verhältnis von Hin- und Rückreaktion einer reversiblen Reaktion über das Massenwirkungsgesetz beschreiben lässt. Ebenso wurde in Gleichung 31 gezeigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion mathematisch über die Konstante  $K$  im Massenwirkungsgesetz zusammen hängen. Dies lässt sich auch für die Bildung von Komplexen darstellen, wie in Gleichung (94) gezeigt:

$$K_K = \frac{[\text{MEDTA}^-]}{[\text{M}^{3+}] \cdot [\text{EDTA}^{4-}]} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} \quad (94)$$

Hier ist  $k_{\rightarrow}$  die Geschwindigkeitskonstante der Komplexbildung, bzw. der Hinreaktion, und  $k_{\leftarrow}$  die des Komplexzerfalls, bzw. der Rückreaktion. Aus dieser Gleichung geht hervor, dass die Geschwindigkeitskonstante der Komplexbildung direkt aus dem Produkt der Komplexbildungskonstanten und der Geschwindigkeitskonstanten der Zerfallsreaktion hervor geht. Deshalb wird in diesem Abschnitt versucht, die Geschwindigkeitskonstante der Komplexbildung genauer zu untersuchen. Dabei sollen möglichst ähnliche Messbedingungen wie bei den Zerfallsexperimenten in der Ionenaustauschchromatographie herrschen. Um dies zu gewährleisten, wird dem Eluent der Komplexbildner EDTA zugegeben und Modelllösungen mit den Metall-Ionen in Lösung ionenchromatographisch auf einer Kationenaustauschersäule gemessen. Die genauen Messbedingungen sind in Abschnitt 7 zu finden.

Zunächst wird ein Screening mit verschiedenen dreiwertigen Metall-Ionen durchgeführt. Diese Metalle decken dabei einen möglichst breiten Bereich der Ligandenaustauschkinetik ab und zeigen ein intensives Signal im ICP-AES, um eine gute Detektion zu gewährleisten. Es kommen Chrom, Aluminium, Indium, Gadolinium, Dysprosium und Scandium zum Einsatz (angegeben mit absteigender Inertheit). In Abbildung 95 sind die ionenchromatographischen Messungen der Modelllösungen mit den verschiedenen Metall-Ionen unter Verwendung eines Eluenten, der EDTA enthält, auf der Kationenaustauschersäule EKD\_191 zu sehen.

Zur Überprüfung der Messungen sind sowohl Messungen von Modelllösungen mit  $[\text{MEDTA}]^-$  als auch Messungen ohne EDTA im Eluent durchgeführt worden. In Abb. 95 ist zu erkennen, dass Scandium, Dysprosium, Gadolinium und Indi-



**Abbildung 95:** Normierte Darstellung des Screenings verschiedener Metall-Ionen zur Komplexbildung auf der Kationenaustauschersäule.

um sehr viel schneller mit EDTA auf der Säule reagieren als die chromatographische Trennung stattfinden kann, und somit nur ein Signal erhalten wird, welches  $[\text{MEDTA}]^-$  zugeordnet werden kann. Bei Chrom hingegen ist keine Reaktion der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen mit den  $\text{EDTA}^{4-}$ -Ionen zu erkennen und es wird nur das freie Metall-Ion eluiert. Aluminium liegt genau zwischen diesen beiden Extremen. Die Reaktion von Aluminium-Ionen mit EDTA-Ionen muss auf der gleichen Zeitskala ablaufen, wie die IC-Trennung. Es ist sowohl noch freies  $\text{Al}^{3+}$  zu erkennen, als auch  $[\text{AlEDTA}]^-$ . Außerdem bildet sich zwischen den Peaks der beiden Spezies eine Wanne im Chromatogramm aus, die von  $[\text{AlEDTA}]^-$ -Ionen hervorgerufen wird, die sich erst nach einer gewissen Trennstrecke, die sie als freie Aluminium-Ionen zurückgelegt haben, gebildet haben. Diese Ergebnisse stimmen mit den Erwartungen und der Austauschkinetik der Aqua-Liganden überein. Denn auch dort zeigt sich, dass die Austauschrate von Aqua-Liganden bei Chrom sehr niedrig liegt, während die Indium-, Gadolinium-, Dysprosium- und Scandium-Ionen eine sehr schnelle Kinetik aufweisen, und Aluminium dazwischen liegt. Die Bildung von  $[\text{MEDTA}]^-$ -Komplexen lässt sich auch als Austausch von mehreren Aqua-Liganden durch einen EDTA-Liganden verstehen:



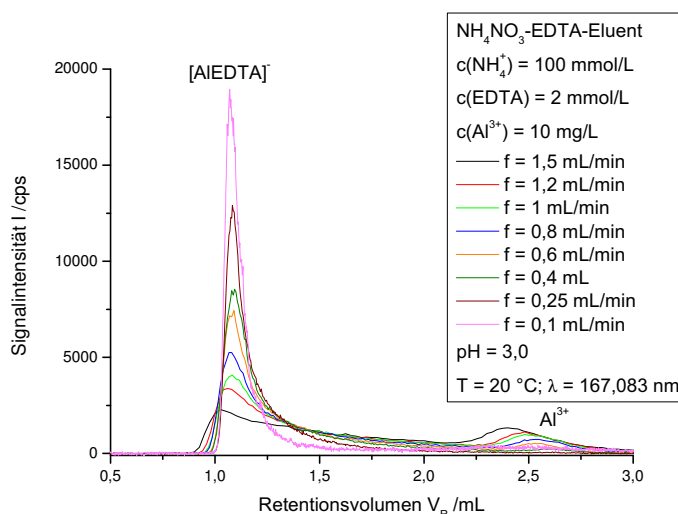
Da die Bildung von  $[\text{AlEDTA}]^-$  auf der selben Zeitskala abläuft, wie die chromatographische Trennung, wird diese im Folgenden genauer untersucht.

Die Komplexbildungsreaktion von  $\text{Al}^{3+}$  mit  $\text{EDTA}^{4-}$  zu  $[\text{AlEDTA}]^-$  ist eine Reaktion zweiter Geschwindigkeitsordnung, weshalb die Geschwindigkeit der Reaktion von der Konzentration der beiden Reaktanden abhängt. Somit können diese beiden Konzentrationen variiert werden, um mehr über die Kinetik der Reaktion zu erfahren. Ebenso kann der Einfluss der Reaktionszeit betrachtet werden, indem in diesem Fall der Fluss des IC-System verändert wird. Diese drei variablen Parameter sollen in den nächsten Abschnitten untersucht werden.

### 5.10.1 Variation der Flussrate/Reaktionszeit

Um den Einfluss der Reaktionszeit auf die Komplexbildung von  $[\text{AlEDTA}]^-$  zu untersuchen, werden verschiedene Flussraten im Bereich von 0,1 bis  $1,5 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$  verwendet und die Chromatogramme aufgezeichnet. Diese beiden Flussraten bilden die experimentell erreichbaren Grenzen des verwendeten Systems. Kleinere Flussraten lassen sich nicht mehr zuverlässig gewährleisten, während bei höheren Flussraten der Gegendruck zu hoch wird und der Zerstäuber im ICP-AES die Flüssigkeitsmenge nicht ausreichend in ein Aerosol überführen kann. Ein pH-Wert von 3 wurde ausgewählt, da die Löslichkeit von  $\text{EDTA}^{4-}$ -Ionen bei niedrigeren pH-Werten aufgrund von Protonierungsreaktionen rapide abnimmt. Damit die erhaltenen Chromatogramme verglichen werden können, werden diese basislinienkorrigiert und dann so normiert, dass die Signalfäche des gesamten Chromatogramms bei einer Auftragung der Signalintensität gegen das Retentionsvolumen  $V_R$  konstant ist. Eine Auftragung der Chromatogramme gegen das Retentionsvolumen ist notwendig, da sonst durch die unterschiedlichen Flussraten die Retentionszeiten weit auseinander liegen und die Chromatogramme nicht vergleichbar wären, während das Retentionsvolumen einer bestimmten Spezies in erster Näherung unabhängig von der Flussrate ist. In Abbildung 96 sind die Chromatogramme der Aluminium-Modelllösung, die bei unterschiedlichen Flussraten gemessen wurde, gegen das Retentionsvolumen aufgetragen. Der Eluent enthält dabei  $2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  EDTA.

In Abbildung 96 ist zu sehen, dass mit abnehmender Flussrate und somit zunehmender Reaktionszeit die Menge an gebildetem  $[\text{AlEDTA}]^-$  zunimmt und das freie



**Abbildung 96:** Normierte Chromatogramme einer Aluminium-Modelllösung bei verschiedenen Flussraten mit EDTA im Eluenten auf der Kationenaustauschersäule EKD\_191.

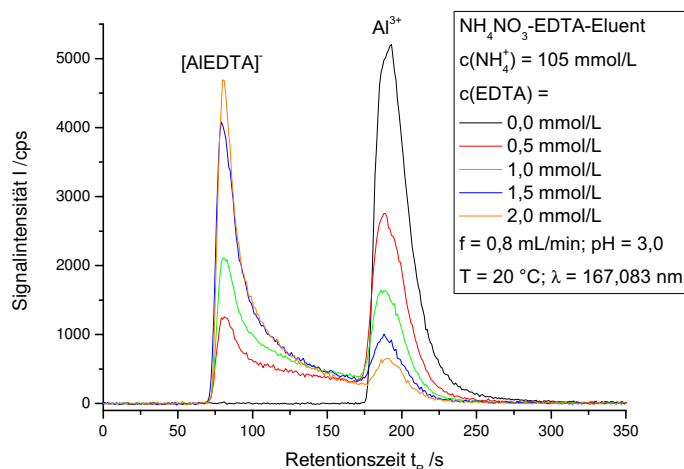
Aluminium abnimmt. Dies entspricht den Erwartungen für eine Reaktion zweiter Geschwindigkeitsordnung, wie in Abschnitt 4.8.3 erläutert wurde.

### 5.10.2 Variation der Konzentrationen der Reaktanden

Es wird die Konzentration von EDTA im Eluenten variiert, um zu untersuchen, welchen Einfluss dies auf die Bildung von  $[\text{AlEDTA}]^-$  während der IC-Messung hat. Dazu werden verschiedene Eluenten angesetzt, die die gleiche Konzentration von Ammonium-Ionen enthalten, sich aber in der EDTA-Konzentration unterscheiden. Dabei wird der Konzentrationsbereich von 0,5 bis 2,0  $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  abgedeckt und zusätzlich ein Eluent verwendet, der kein EDTA enthält. Die Chromatogramme dieser Messungen sind in Abbildung 97 zu sehen.

Auch hier decken sich die Erwartungen mit den erhaltenen Ergebnissen. Während bei dem Eluent ohne EDTA nur das Signal des freien Aluminiums detektiert wird, nimmt dieses mit zunehmender EDTA-Konzentration im Eluenten ab und das Komplex-Signal steigt. Dabei ist der Unterschied zwischen den beiden Eluenten mit 1,5 und 2,0  $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  EDTA nicht mehr groß, was darauf schließen lässt, dass hier ein Bereich anfängt, in dem EDTA im Überschuss vorliegt, und die Reaktion durch



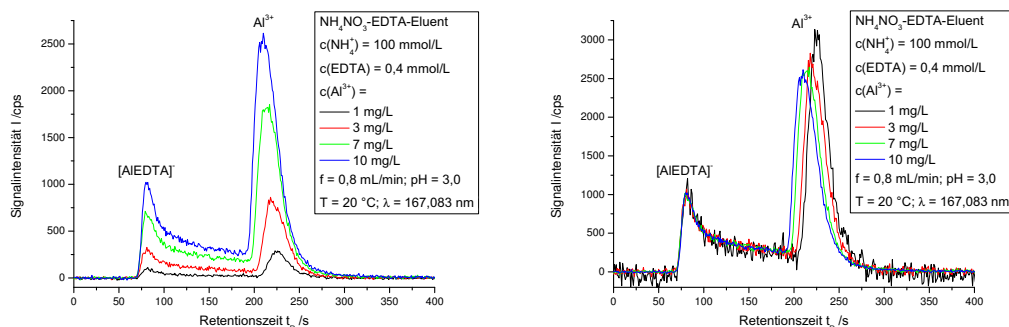


**Abbildung 97:** Chromatogramme einer Aluminium-Modelllösung bei verschiedenen Konzentrationen von EDTA im Eluenten auf der Kationenaustauschersäule EKD\_191.

die Menge an  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen limitiert ist.

Komplementär zur oben betrachteten Variation der EDTA-Konzentration, wurde ebenfalls die Aluminium-Konzentration variiert. Dafür wurden mehrere Modellösungen angesetzt, die den Konzentrationsbereich von 1 bis  $10 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  abdecken. Hierbei ist das untere Limit durch die Detektionsmöglichkeiten des ICP-AES gegeben. Der Konzentrationsbereich der Modellösungen entspricht 0,37 bis  $3,7 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ . In Abbildung 98 sind die Chromatogramme der IC-Messungen der Aluminium-Modellösungen dargestellt.

Es ist besonders in der normierten Darstellung in Abbildung 98 (rechts) zu erkennen, dass die Aluminium-Konzentration unter den gegebenen Bedingungen keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von  $[\text{AlEDTA}]^-$  hat. Dies widerspricht den Gesetzmäßigkeiten von Reaktionen 2. Geschwindigkeitsordnung, für die eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von beiden Reaktanden zu erwarten ist. Eine Verschiebung der Retentionszeit des freien Aluminiums zu kleineren Retentionszeiten mit höherer Aluminium-Konzentration ist zu beobachten.



**Abbildung 98:** Chromatogramme der Aluminium-Modelllösungen mit verschiedenen Aluminium-Konzentrationen mit EDTA im Eluenten auf der Kationenaustauschersäule EKD\_191; Messungen nach Basislinienkorrektur (links) und Normierung (rechts).

Die Bildung von  $[\text{AlEDTA}]^-$  unter den gegebenen Bedingungen ist nur von der Konzentration der  $\text{EDTA}^{4-}$ -Ionen abhängig. Allerdings ist eine Simulation dieser Reaktion unter Verwendung des in früheren Arbeiten erstellten Simulationsprogramms nicht möglich gewesen. Sowohl die Annahme einer Reaktion 1. Geschwindigkeitsordnung als auch einer Reaktion 2. Ordnung erbrachte keine Übereinstimmung der Simulation mit den gemessenen Chromatogrammen. Hierbei kommt noch erschwerend hinzu, dass für eine Berechnung nach dem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz 2. Ordnung die Konzentration beider Reaktanden bekannt sein muss. Für EDTA ist dies über die eingewogene Menge beim Ansetzen des Eluenten und den pH-Wert, der eingestellt wurde, zu berechnen, während dies für die Konzentration an freiem Aluminium kaum möglich ist. Beim Injizieren der Probe mit einer bestimmten Konzentration auf die Säule wird eine Bande geschaffen, in der die Konzentration auf der Säule zu Beginn noch einheitlich ist. Allerdings nimmt an den Rändern dieses Bereiches die Konzentration bis auf das Niveau des Eluenten ab. Durch die chromatographische Trennung und die diffusiven Effekte während dieser ändert sich das Konzentrationprofil der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen fortlaufend. Für eine korrekte Abbildung in einer Berechnung müsste die Konzentration orts aufgelöst betrachtet werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich und auch nur von untergeordnetem Interesse ist.

Insgesamt konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass sich mit dem verwendeten experimentellen Aufbau auch Komplexbildungsreaktionen untersuchen

lassen. Allerdings sind diese Ergebnisse bei weitem nicht so aussagekräftig, wie die Ergebnisse der Zerfallsuntersuchungen und nur qualitativ zu betrachten. Deshalb kann auch die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Zerfallsreaktion aus der Geschwindigkeitskonstanten der Komplexbildungsreaktion nach Gleichung (94) nicht erfolgen. Außerdem ist der zu untersuchende Geschwindigkeitsbereich ähnlich limitiert, wie bei den Zerfallsreaktionen.

Herauszustellen ist aber, dass analog zum Komplexzerfall, auch die Geschwindigkeit der Komplexbildungsreaktion von der Ligandenaustauschrate des Metallions abhängig ist, was hier durch die Betrachtung verschiedener Komplexbildungen mit unterschiedlichen Zentralteilchen, aber gleichen Liganden gezeigt werden konnte.

### 5.11 Bestimmung der effektiven Ladung von Al-EDTA-Komplexen

In diesem Abschnitt soll die Elementspeziesanalytik von Al-EDTA-Komplexen in Abhängigkeit vom pH-Wert diskutiert werden. Der pH-Wert wird in Betrachtungen der Elementspeziesverteilung von Metall-APCA-Komplexen häufig vernachlässigt. Da  $[\text{AlEDTA}]^-$  als mittelstarke Base fungieren kann, hängt vom pH-Wert direkt die Ladung des Al-EDTA-Komplexes ab, wie in Gleichung (96) zu sehen ist.



Die Ladung eines Komplexes ist entscheidend für viele biologische Eigenschaften und ist ebenso wichtig bei verschiedenen analytischen Fragestellungen. Deswegen soll im Folgenden der Einfluss der Protonierung von Al-EDTA-Komplexen auf verschiedene orthogonale Messtechniken untersucht werden.

#### 5.11.1 Thermodynamische Berechnung der effektiven Ladung

Eine mögliche Bestimmung der Speziesverteilung und der daraus resultierenden effektiven Ladung der Al-EDTA-Komplexe erfolgt über die Verwendung des Speziationsprogramms *Visual MINTEQ*.<sup>[154]</sup> Dieses berechnet aus den Stabilitätskonstanten der beteiligten Spezies, welche in der Datenbank des Programms enthalten sind, die Speziesverteilung. Die verwendeten Werte für die Al-EDTA-Komplexe sind in Tabelle 34 im Anhang zu finden. Die  $\text{pK}_S$ -Werte der verschiedenen Protonierungsstufen von EDTA sind in Tabelle 33 aufgelistet.

Für ein molares Verhältnis von 1:2 (Al:EDTA) und eine Temperatur von  $T = 293,15 \text{ K}$  ergeben sich die in Tabelle 26 dargestellten prozentualen Speziesverteilungen und resultierenden effektiven Ladungen.

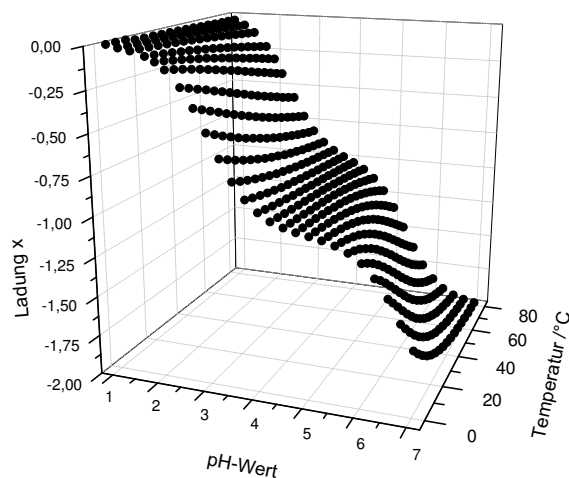
Da sich die drei Komplexspezies sehr viel schneller ineinander umwandeln, als dass eine Unterscheidung mit den hier verwendeten Messtechniken möglich ist, kann eine kombinierte, effektive Ladung des Al-EDTA-Komplexes berechnet werden. Dazu werden in Gleichung (97) die Ladungen der Spezies gewichtet nach ihrem prozentualen Speziesanteil für einen pH-Wert addiert:

$$z = \frac{-[\text{AlEDTA}^-] - 2 \cdot [\text{Al(OH)EDTA}^{2-}]}{[\text{AlEDTA}^-] + [\text{AlHEDTA}] + [\text{Al(OH)EDTA}^{2-}]} \quad (97)$$

**Tabelle 26:** Berechnete, prozentuale Speziesverteilung von Al-EDTA und deren effektive Ladung in Abhängigkeit vom pH-Wert.

pH	Al <sup>3+</sup>	[AlEDTA] <sup>-</sup>	AlHEDTA <sub>(aq)</sub>	[Al(OH)EDTA] <sup>2-</sup>	Ladung $z$
6,0	-	68,9	-	31,1	-1,31
5,2	-	93,1	0,4	6,5	-1,06
4,6	-	96,6	1,7	1,7	-1,00
4,0	-	93,1	6,5	0,4	-0,94
3,0	-	58,7	41,2	-	-0,59
2,5	0,1	31,1	68,7	-	-0,31
2,0	3,3	12,4	84,3	-	-0,13
1,8	13,0	7,5	79,5	-	-0,09

Diese thermodynamischen Berechnungen wurden für weitere pH-Werte und Temperaturen durchgeführt. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 99 dargestellt:

**Abbildung 99:** Kombinierte, effektive Ladung der Al-EDTA-Komplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Temperatur.

Aus den bekannten thermodynamischen Daten sollte es möglich sein, einen  $pK_s$ -Wert für die Protonierungsreaktion von [AlEDTA]<sup>-</sup> zu AlHEDTA<sub>(aq)</sub> zu berechnen. Der  $\log(K)$ -Wert für die Reaktion von Aluminium-Ionen mit EDTA beträgt 18,96, während der  $\log(K)$ -Wert für die Reaktion von Aluminium-Ionen, EDTA und ei-

nem Proton zu  $\text{AlHEDTA}_{(\text{aq})}$  21,78 ist. Daraus resultiert der  $pK_s$ -Wert für die Protonierungsreaktion als Differenz der beiden  $\log(K)$ -Werte. Der erhaltene Wert von 2,82 für diese Reaktion stimmt gut mit einer Ladung von 0,5 in Abbildung 99 überein.

Die Daten aus der thermodynamischen Berechnung sollen in den folgenden Unterkapiteln als Maßstab für die weiteren Ergebnisse dienen.

#### 5.11.2 Ionenaustauschchromatographie als Messtechnik zur Bestimmung der effektiven Ladung

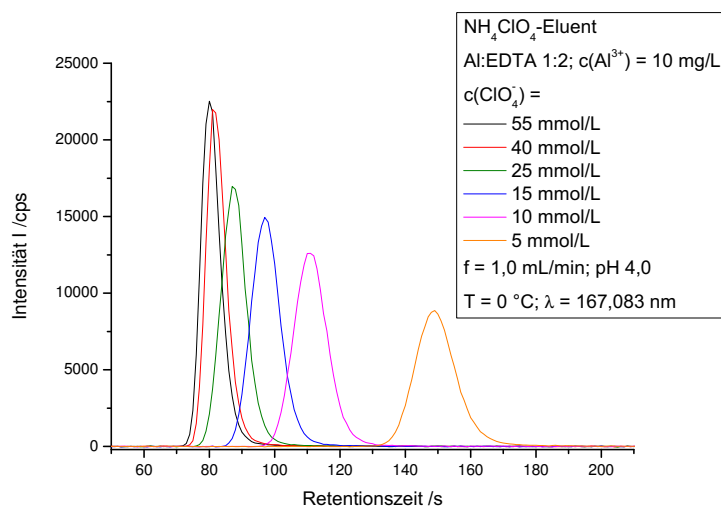
Eine Möglichkeit, die effektive Ladung eines Komplexes oder eines Analyten im Allgemeinen direkt in Lösung zu messen, besteht in der Ionenaustauschchromatographie, da deren vorherrschender Trennmechanismus auf der Wechselwirkung der Ionen in Lösung mit immobilisierten Ionen auf der stationären Phase beruht. Die theoretischen Grundlagen dazu sind in Abschnitt 4.2.2 zu finden. Hierbei beruht die Bestimmung der effektiven Ladung auf Gleichung (15):

$$\log k'_A = C_1 - \frac{x}{y} \cdot \log [E_M^y] \quad (15)$$

Der Logarithmus des Retentionskoeffizienten  $k'$  ist proportional abhängig vom Logarithmus der Eluentkonzentration  $[E_M^y]$  mit  $\frac{x}{y}$  als Proportionalitätsfaktor. Dabei ist  $x$  die effektive Ladung des Analyten und  $y$  die des Eluenten. Ist also die effektive Ladung des Eluenten bekannt, so kann die effektive Ladung des Analyten über eine Variation der Eluentkonzentration bestimmt werden. Dabei muss die effektive Ladung des Eluenten im Variationsbereich ausreichend konstant sein.

Um nach Gleichung (15) die kombinierte, effektive Ladung der Al-EDTA-Komplexe zu bestimmen, wird die Eluentkonzentration variiert. Dies wird für verschiedene pH-Werte und Trenntemperaturen durchgeführt. Beispielhaft soll die Auswertung der erhaltenen Daten anhand der Messungen bei  $pH = 4,0$  und  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$  gezeigt werden. In Abbildung 100 sind die ionenchromatographischen Messungen einer Modelllösung zu sehen, die Aluminium-Ionen und EDTA in einem molaren Verhältnis von 1:2 bei einem pH-Wert von 4,0 und einer Aluminiumkonzentration von  $c(\text{Al}^{3+}) = 10 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$  enthält. Es wird ein  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ -Eluent verwendet, dessen

$\text{ClO}_4^-$ -Konzentration zwischen 5 und 55  $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  variiert wird und dessen pH-Wert 4 beträgt.



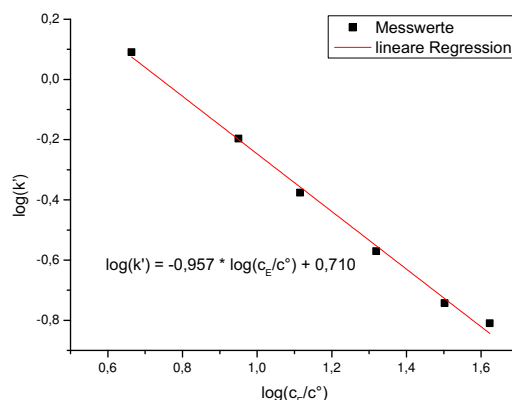
**Abbildung 100:** Variation der Eluentkonzentration bei der Trennung von Al-EDTA-Spezies auf einer StarIon-Anionenaustauschersäule.

Wird der Logarithmus der Retentionsfaktoren gegen den Logarithmus der Eluentkonzentration aufgetragen, so ergibt sich Abbildung 101. Dort ist zusätzlich die lineare Regressionsgerade und deren Gleichung angegeben.

Unter der Annahme, dass die  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen in Lösung vollständig deprotoniert vorliegen und keine weiteren Effekte eine Rolle spielen, die die Ladung der Ionen verändert, entspricht die Steigung von -0,957 in Abbildung 101 direkt der Ladung des Al-EDTA-Komplexes.

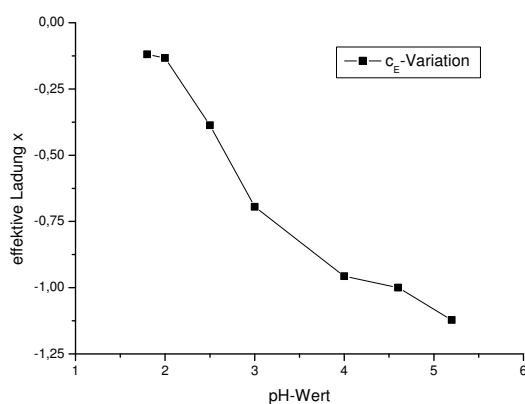
### 5.11 Bestimmung der effektiven Ladung von Al-EDTA-Komplexen

---



**Abbildung 101:** Doppeltlogarithmische Auftragung der Messdaten aus Abb. 100.

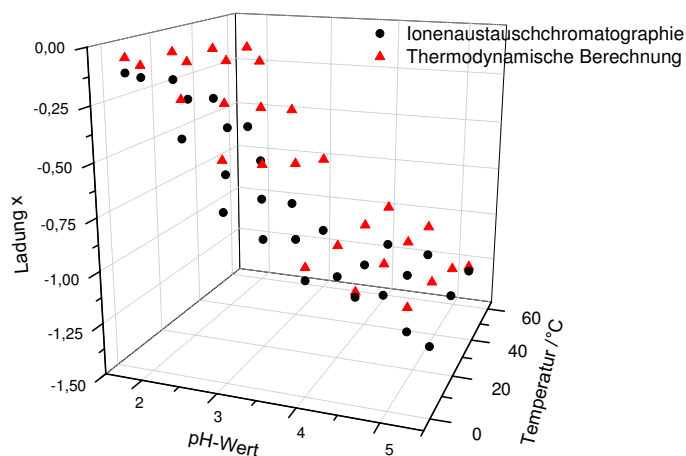
Diese Bestimmung der kombinierten, effektiven Ladung der Al-EDTA-Komplexe wird sowohl bei verschiedenen pH-Werten als auch bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. In Abbildung 102 sind die erhaltenen Ladungen für verschiedene pH-Werte bei einer Temperatur von  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt.



**Abbildung 102:** Kombinierte, effektive Ladung der Al-EDTA-Komplexe bei verschiedenen pH-Werten;  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Abbildung 103 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der kombinierten, effektiven Ladung der Komplexe bei den verwendeten Temperaturen und pH-Werten, sowie die dazu gehörigen Werte aus der thermodynamischen Berechnung aus Abbildung 99.



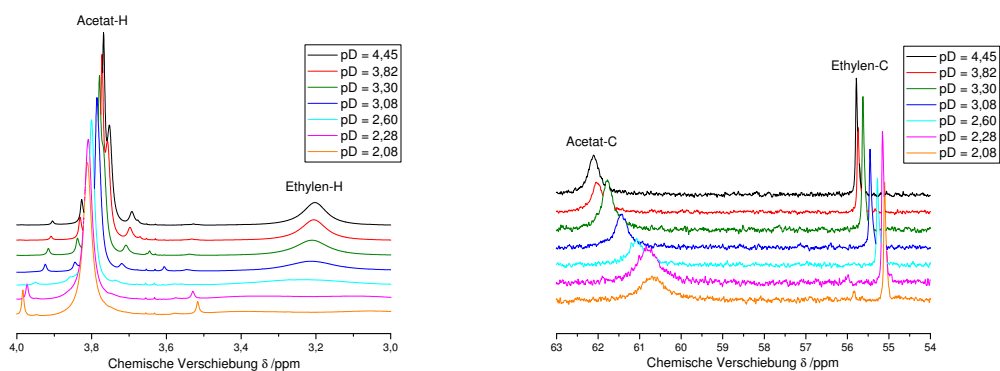


**Abbildung 103:** Vergleich der kombinierten, effektiven Ladungen der Al-EDTA-Komplexe bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten aus IC-Messungen und thermodynamischer Berechnung.

Die Ergebnisse der ionenchromatographischen Trennungen zeigen einen ähnlichen Trend bezüglich der effektiven Ladung wie die thermodynamischen Berechnungen. Allerdings werden negativere Ladungen besonders für höhere Temperaturen und niedrige pH-Werte erhalten. Das Modell der effektiven Ladung in der Ionenaustauschchromatographie beruht auf der Annahme, dass ausschließlich ionische Wechselwirkungen zwischen den Analyten und der stationären Phase vorkommen. Da aber in dem verwendeten Messsystem selbst bei einem pH-Wert von 1,8 - hier sollte die kombinierte Ladung bei 20 °C nur -0,09 betragen und somit nur sehr wenig Retention stattfinden - eine für das Modell zu starke Retention erfolgt, kann davon ausgegangen werden, dass sekundäre Wechselwirkungen zwischen den Analyten und der stationären Phase eine Rolle spielen. Dies könnten hier VAN DER WAALS-Wechselwirkungen zwischen nahezu ungeladenen Analyten und Polymer-Partikeln sein, die die erhaltenen effektiven Ladungen verfälschen. Außerdem erweckt Abbildung 103 den Anschein, als ob die Ergebnisse der IC-Messungen gegenüber den thermodynamischen Berechnungen zu niedrigeren pH-Werten hin verschoben sind. Daraus würde sich ein kleinerer Wert als 2,82 für den  $pK_s$ -Wert der Deprotonierungsreaktion von  $\text{AlHEDTA}_{(\text{aq})}$  zu  $[\text{AlEDTA}]^-$  ergeben.

### 5.11.3 Einfluss der effektiven Ladung auf NMR-Messungen

JOSZAI beschreibt, dass sich die chemische Verschiebung von Signalen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR, die von Metall-EDTA-Komplexen hervorgerufen werden, in Abhängigkeit von deren Protonierungsgrad ändert.<sup>[155]</sup> Da dies noch nicht für Aluminium-Komplexe durchgeführt wurde, sollen hier diese Experimente durchgeführt und die Ergebnisse mit den IC-Messungen und den thermodynamischen Berechnungen in Verbindung gebracht werden. Die experimentelle Durchführung der Messungen und die Probenvorbereitung sind im Abschnitt 7.3 zu finden. In Abbildung 104 sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Messungen der Aluminium-EDTA-Komplexe zu sehen.



**Abbildung 104:**  $^1\text{H}$ - (links) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen (rechts) der Al-EDTA-Komplexe.

Das Signal im  $^1\text{H}$ -NMR bei einer chemischen Verschiebung von 3,2 kann den Ethylen-Wasserstoffen zugeordnet werden. Das Signal verbreitert sich bei niedriger werdendem pD-Wert und es teilt sich zusätzlich in zwei breite Peaks auf. Dies ist in den Messungen bei  $pD = 2,28$  und  $pD = 2,08$  zu sehen. Die Aufspaltung des Signals kann dadurch erklärt werden, dass die beiden Ethylen-Wasserstoffe durch die zunehmende Protonierung einer der Carbonsäurefunktionen nicht mehr äquivalent sind, und somit zwei Signale ergeben.<sup>[155]</sup> Das Signal bei 3,8 wird von den Acetylen-Wasserstoffen hervorgerufen. Bei niedrigeren pD-Werten nimmt die Intensität des Signals bei 4,0 zu, was mit damit zu erklären ist, dass dieses Signal von den Acetat-Wasserstoffen des freien EDTA hervorgerufen wird, welches dann aufgrund der abnehmenden effektiven Komplexbildungskonstante bei niedrigeren pD-Werten in höheren Konzentrationen vorliegt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind zwei Signale zu sehen. Das Signal bei einer Verschiebung größer als 60 ppm kann den

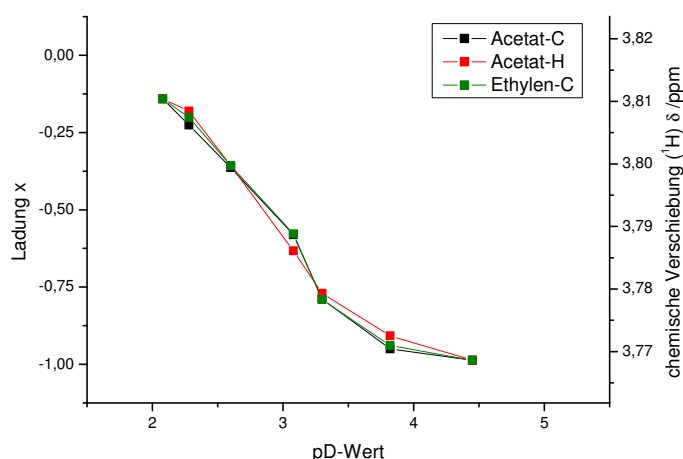
Acetat-Kohlenstoffen zugeordnet werden, während das Signal bei ungefähr 55 ppm durch die Ethylen-Kohlenstoffe hervorgerufen wird.

Messungen bei niedrigeren pD-Werten als 2,08 sind nicht möglich, da sich aufgrund der abnehmenden effektiven Komplexbildungskonstante freies EDTA bildet, welches in D<sub>2</sub>O schlecht löslich ist. Die daraus resultierenden Konzentrationen der Al-EDTA-Komplexe in der NMR-Messlösung sind kleiner als die Bestimmungsgrenzen.

Um die erhaltenen Daten mit den Ladungen der vorherigen Abschnitte vergleichen zu können, wird eine Ladung  $x_{NMR}$  definiert, indem die Ladung bei  $pD = 4,45$  als -0,999 und die Ladung bei  $pD = 2,08$  als -0,130 festgelegt wird. Die Ladungen in dem Bereich dazwischen werden nach Gleichung 98 berechnet.

$$x_{NMR} = \frac{\delta(i) - \delta(2,08)}{\Delta\delta} \quad (98)$$

Hierbei ist  $\delta(i)$  die gesuchte Ladung,  $\delta(2,08)$  die chemische Verschiebung bei einem pD von 2,08 und  $\Delta\delta$  die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen den pD-Werten von 2,08 und 4,45. In Abbildung 105 sind die Ladungen aus der Betrachtung der drei Signale und die Verschiebung des <sup>1</sup>H-Signals zu sehen.



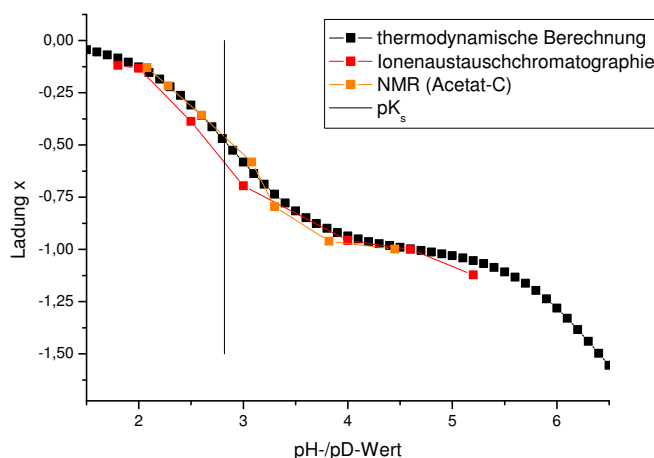
**Abbildung 105:** Kombinierte, effektive Ladung und chemische Verschiebung bei verschiedenen pD-Werten für Al-EDTA-Komplexe.

Für alle drei Signale ist ein sigmoidaler Verlauf der effektiven Ladung in Abhän-

gigkeit vom pD-Wert zu beobachten. Dabei zeigen die drei betrachteten Signale eine gute Übereinstimmung untereinander.

### 5.11.4 Vergleich der methodischen Ansätze zur Bestimmung der effektiven Ladung

Die drei methodischen Ansätze - thermodynamische Berechnungen, Ionenaustauschchromatographie und NMR - sollten ähnliche Informationen über die Speziesverteilung, bzw. die kombinierte, effektive Ladung in Abhängigkeit vom pH-Wert zeigen. Um dies zu überprüfen sind in Abbildung 106 die erhaltenen Ladungen aus den verschiedenen Techniken gegen den pH-/pD-Wert aufgetragen.



**Abbildung 106:** Vergleich der verschiedenen Ansätze zur Bestimmung der kombinierten, effektiven Ladungen von Al-EDTA-Spezies.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eine der Messreihen aus den NMR-Experimenten dargestellt. Insgesamt stimmen die erhaltenen Daten gut überein. Abweichungen sind für den Ansatz der effektiven Ladung in der Ionenaustauschchromatographie bei kleineren pH-Werten zu sehen.

Es ist abschließend zu diesem Unterkapitel zu sagen, dass die Messungen in der IC eine schnelle, und besonders in Kombination mit dem ICP-AES als Detektor, elementspezifische und quantitative Möglichkeit bieten, um Ladungen von Ana-

lyten zu untersuchen. Diese Methode liefert ohne einen Referenzpunkt mit bekannter Ladung nach einer Messreihe einen absoluten Wert für die kombinierte, effektive Ladung eines Komplexes in Lösung. Selbst bei NMR-Messungen zeigt sich die Wichtigkeit der pH-Kontrolle. Diese Erkenntnisse bezüglich der Ladungsbestimmung und der pH-Empfindlichkeit von NMR-Messungen sollten nicht nur für Al-EDTA-Komplexe, sondern auch für weitere Metall-Ionen und organische Komplexbildner gelten, solange diese mindestens eine Säurefunktion besitzen.

## 5.12 pH-Wert bei Eluentmischungen und Temperierung

In Rahmen dieser Arbeit wurde die effektive Ladung eines Analyt-Ions durch Variation der Eluentkonzentration bestimmt. Um dies experimentell zu vereinfachen und nicht für jede Eluentkonzentrationen einen weiteren Eluenten ansetzen zu müssen, wurden nur die Eluenten mit der höchsten und der niedrigsten Konzentration hergestellt, und die dazwischen liegenden Eluentkonzentrationen über das Mischventil der IC-Anlage erzeugt. Aufgrund des logarithmischen Zusammenhangs zwischen Protonenkonzentration und dem pH-Wert in Lösung, stellt sich die Frage, welcher pH-Wert resultiert, wenn zwei Lösungen gemischt werden, deren pH-Werte gleich sind. Außerdem ist zu klären, welche Auswirkung die Änderung der Temperatur während der chromatographischen Trennung auf den pH-Wert hat, da die Einstellung von diesem immer bei Raumtemperatur vorgenommen worden ist, die Autoprotolyse von Wasser aber stark temperaturabhängig ist.

In diesem Abschnitt soll auf diese beiden Aspekte mithilfe von thermodynamischen Berechnungen eingegangen werden, wobei die Ergebnisse diese Problematik quantifizieren und dafür sensibilisieren sollen.

Zunächst wurde für einige Ammoniumnitrat- und -perchlorat-Eluenten, die zum Mischen verwendet wurden, die Konzentration der Ammonium-Ionen bestimmt, die notwendig sind, um den gewünschten pH-Wert nach Vorlage der Salpeter-/Perchlorsäure zu erhalten. Diese sind in Tabelle 27 aufgelistet. Um diese Werte zu ermitteln, wurde die Speziationssoftware *Visual MINTEQ*<sup>[154]</sup> verwendet. Dazu wurden Ionenkonzentrationen vorgegeben und die pH-Berechnung auf *Calc. from mass and charge balance* eingestellt. Durch Variation der  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration wurde der pH-Wert auf den gewünschten Wert gebracht.

Die  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration ist in Tabelle 27 so genau angegeben, wie es im Simulationsprogramm zum Erhalt des angestrebten pH-Wertes notwendig war.

Wird nun aus einem Eluentenpaar, das den gleichen pH-Wert besitzt, ein Eluent gemischt, der eine andere Eluentkonzentration aufweist, so verhält sich die Eluentkonzentration additiv. Um den dabei entstehenden pH-Wert zu beobachten, wurden die Konzentrationen der Eluent-Ionen aus der Eluentzusammensetzung berechnet und dann mithilfe von *Visual MINTEQ* der resultierende pH-Wert be-

**Tabelle 27:** Konzentrationen der Eluent-Ionen bei verschiedenen pH-Werten bei 20 °C.

pH-Wert	c(ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) /mmol/L	c(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) /mmol/L
5,2	5	4,9936
5,2	55	54,99678
4,0	5	4,894
4,0	55	54,8973
2,5	5	1,64
2,5	55	51,745
2,0	15	4,23
2,0	55	44,7
1,8	25	7,96
1,8	55	38,7

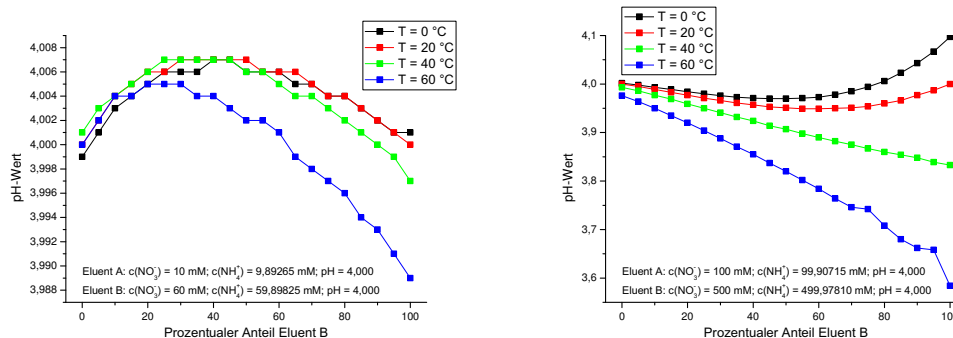
  

pH-Wert	c(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) /mmol/L	c(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) /mmol/L
2,0	100	90,675
2,0	500	497,18
4,0	10	9,89265
4,0	60	59,89825
4,0	100	99,90715
4,0	500	499,9781

stimmt. Diese Berechnungen erfolgten für Amminiumnitrat-Eluenten bei einem pH-Wert von 4,0. Die Nitratkonzentration der beiden Eluenten betrug 10 und 60  $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  für den geringer konzentrierten Eluenten und 100 und 500  $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  für den höher konzentrierten Eluenten. Die erste Eluentkombination entspricht dem Variationsbereich der Eluentkonzentration für ein- und zweifach positiv geladene Kationen, während die Zweite für dreifach positiv geladene Kationen wie z. B. Al<sup>3+</sup> verwendet wird. Die graphische Darstellung dieser Daten ist in Abbildung 107 zu sehen.

Während bei der niedrigeren Eluentkonzentration die Abweichungen vom angestrebten pH-Wert auch bei höheren Temperaturen sehr gering sind, zeigt sich bei der höheren Eluentkonzentration ein anderes Bild; trotz der hier angenommenen, exakten Einstellung des pH-Wertes bei 20 °C, weichen die pH-Wert der Mischelu-

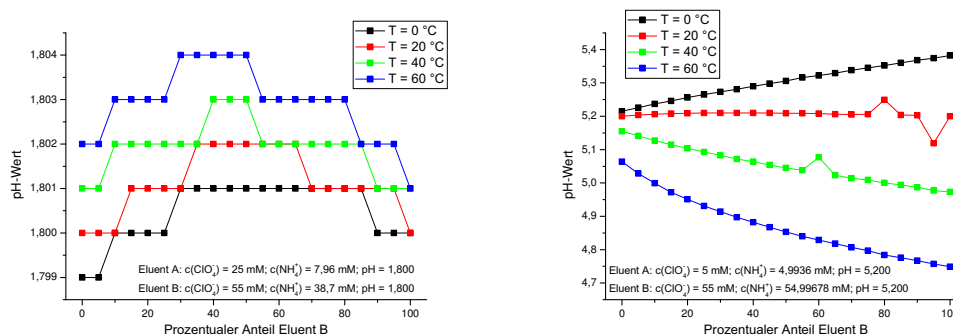
## 5.12 pH-Wert bei Eluentmischungen und Temperierung



**Abbildung 107:** pH-Wert bei Mischungen von Ammoniumnitrat-Eluenten bei einem angestrebten pH-Wert von 4,0 bei niedrigen (links) und hohen Eluentkonzentrationen (rechts).

enten besonders bei höheren Temperaturen stark vom Ziel-pH-Wert ab.

Zusätzlich wurden in dieser Arbeit Ammoniumperchlorat-Eluenten verwendet, um die Ladung von Aluminium-EDTA-Komplexen zu bestimmen. Auch bei diesen soll das Mischungsverhalten untersucht werden. In Abbildung 108 sind die Variationen der Eluentkonzentration für den höchsten und den niedrigsten pH-Wert dargestellt.



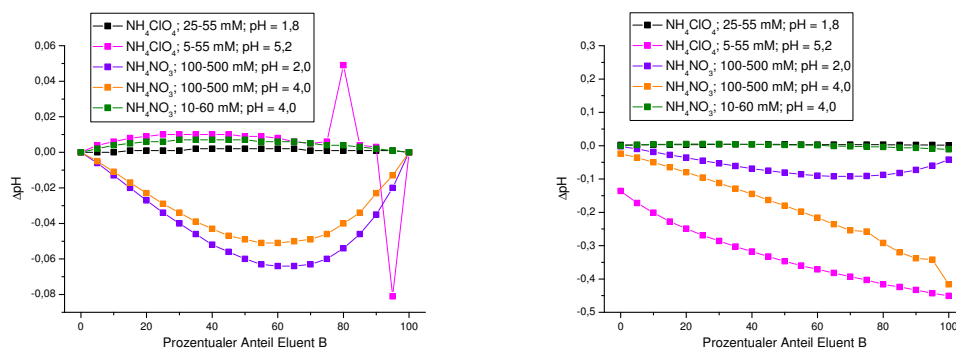
**Abbildung 108:** pH-Wert bei Mischungen von Ammoniumperchlorat-Eluenten bei pH = 1,8 (links) und 5,2 (rechts).

Es ist in Abbildung 108 zu erkennen, dass die Änderung des pH-Wertes beim Mischen von Eluenten bei einem Ziel-pH-Wert von 1,8 keine Rolle spielen. Die vorhandenen Änderungen entsprechen gerade dem minimalen Berechnungsincrement von *Visual MINTEQ* von  $\Delta \text{pH} = 0,001$ . Für einen Ziel-pH-Wert von 5,2



dagegen sind die Abweichungen des pH-Wertes beim Eluentenmischen besonders bei höheren Temperaturen sehr viel größer. Dies liegt zum Teil darin begründet, dass sich die absolute Protonenkonzentrationen der beiden betrachteten Modellsysteme um mehr als drei Größenordnungen unterscheiden, und somit eine kleine, absolute Änderung der Protonenkonzentration eine unterschiedlich starke Auswirkung auf den pH-Wert hat.

Um einen Überblick zu erhalten, welche experimentellen Vorgaben besonders großen Abweichungen vom Ziel-pH-Wert ergeben, sind in Abbildung 109 die Abweichungen der pH-Werte von verschiedenen Mischeluenten dargestellt.



**Abbildung 109:** Abweichung des pH-Wertes vom Ziel-pH-Wert für verschiedene Eluenten bei 20 °C (links) und 60 °C (rechts).

Zunächst eine kurze Anmerkung zu den „Ausreißern“ in Abbildung 109 (links): Diese beiden Werte für den Ammoniumperchlorat-Eluenten bei pH = 5,2 sind reproduzierbar. Allerdings lassen sie sich weder chemisch, noch im Rahmen der verwendeten Software erklären.

Die Eluenten lassen sich in drei Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe bilden die Eluenten mit einem pH-Wert kleiner oder gleich 4,0 und einer relativ kleinen Eluentkonzentration ( $c_E \leq 100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ ). Diese Eluenten zeigen beim Mischen nur geringe Abweichungen vom Ziel-pH-Wert. Bei höherer Eluentkonzentration (2. Gruppe) ergeben sich größere Abweichungen, die sich in zu niedrigen pH-Werten der Eluentmischungen zeigen. Die dritte Gruppe bildet hier die Eluentmischung von zwei Ammoniumperchlorat-Eluenten mit Konzentrationen von 5 und 55  $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  bei einem pH-Wert von 5,2. Während diese Mischungen bei 20 °C nur geringe

Abweichungen zu größeren pH-Werten zeigen, ergeben sich bei 60 °C sehr starke Abweichungen in Richtung zu niedriger pH-Werte.

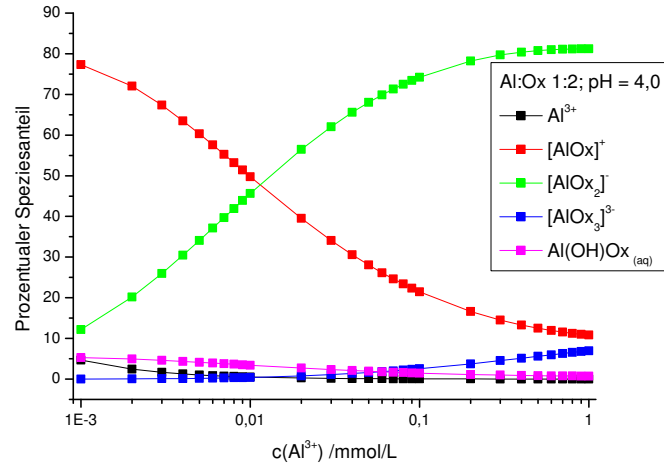
Insgesamt kann aus den hier gezeigten Daten abgeleitet werden, dass der pH-Fehler, der entsteht, wenn Eluenten mit einem bestimmten pH-Wert gemischt werden, bei pH-Werten kleiner oder gleich 4,0 und niedrigen Eluentkonzentration zu vernachlässigen ist, selbst wenn die Trenntemperatur zusätzlich variiert wird. Bei Eluenten mit höheren pH-Werten lassen sich für Temperaturen ungleich der Temperatur, die zum Einstellen des pH-Wertes verwendet worden ist, deutliche Abweichungen erwarten, was ebenfalls bei hoch konzentrierten Eluenten unabhängig von der Temperatur der Fall ist.

### 5.13 Abhängigkeit der Speziesverteilung von der Konzentration in Lösung

In bisherigen Arbeiten wurde bei der Bestimmung der Speziesverteilung hauptsächlich auf das Verhältnis von Metall-zu-Ligand eingegangen. Ein Parameter, der hierbei allerdings ebenfalls eine wichtige Rolle spielt, ist die Konzentration in Lösung des Metall-Ions, und daraus resultierend natürlich auch die Konzentration des Komplexbildners. Dies soll in diesem Abschnitt am Beispiel des Aluminium-Oxalato-Modellsystems gezeigt werden.

Wird für ein konstantes Metall-zu-Ligand-Verhältnis von 1:2 die Konzentration des Metall-Ions und damit auch des Liganden bei einem pH-Wert von 4,0 variiert, so wird folgende Speziesverteilung mithilfe von *Visual MINTEQ* erhalten (Abbildung 110). Dabei wurden Spezies vernachlässigt, deren prozentualer Speziesanteil in keiner der berechneten Modelllösungen größer als 1% ist. Es ist zu erkennen, dass bei niedrigen Konzentrationen die Speziesverteilung von  $[\text{AlOx}]^+$  dominiert wird, während mit steigender Konzentration das  $[\text{AlOx}_2]^-$  immer mehr an Bedeutung gewinnt und im Bereich der Metall-, bzw. Ligandkonzentration zwischen 0,1 und  $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  zu 80% vorliegt.

Dieses Ergebnis der thermodynamischen Berechnungen soll nun experimentell mithilfe der Anionenaustauschchromatographie untersucht werden. Um Bestimmungsgrenzen in dem angegebenen Bereich zu erhalten, wurde anstelle des ICP-AES als Detektor ein ICP-MS verwendet. In Abbildung 111 sind die Chromatogramme verschiedener Modelllösungen dargestellt, wobei die Chromatogramme der geringer



**Abbildung 110:** Speziesverteilung des AlOx-Modellsystems (1:2) bei  $\text{pH} = 4,0$  in Abhängigkeit von der Konzentration in Lösung.

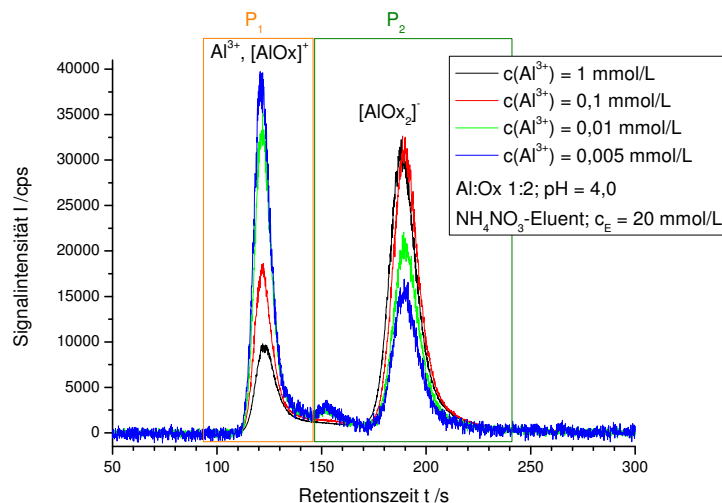
konzentrierten Lösungen entsprechend ihrer Metallkonzentration normiert wurden. Vor der Normierung wurde noch eine Untergrundkorrektur durchgeführt. Qualitativ ist in Abbildung 111 der gleiche Trend zu erkennen, wie in den thermodynamischen Berechnungen in Abbildung 110. Um einen quantitativen Vergleich möglich zu machen, müssen Spezies, die ähnliche oder gleiche Retentionseigenschaften auf einer Anionenaustauschersäule haben, zusammengefasst werden. In diesem Fall eluieren alle ungeladenen oder positiv geladenen Aluminium-Spezies im ersten chromatographischen Peak, also im Totvolumen. Deswegen werden deren prozentuale Speziesanteile zu  $[P_1]$  zusammengefasst (Gleichung (99)).

$$[P_1] = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlOx}^+] + [\text{Al}(\text{OH})\text{Ox}] + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] \quad (99)$$

Die restlichen anionischen Spezies werden zu  $[P_2]$  zusammengefasst.

$$[P_2] = [\text{AlOx}_2^-] + [\text{AlOx}_3^{3-}] + [\text{Al}(\text{OH})_2\text{Ox}^-] + [\text{Al}(\text{OH})\text{Ox}_2^{2-}] \quad (100)$$

Obwohl sich diese Spezies zum Teil in ihrer Ladung und damit auch in ihren Retentionseigenschaften unterscheiden, ist eine Zusammenfassung dieser Spezies zulässig, da sich die Gesamtintegrale der Modelllösungen bei chromatographischer



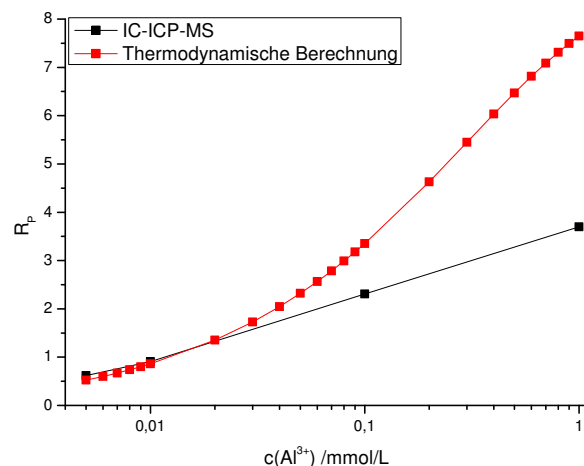
**Abbildung 111:** Normierte Chromatogramme der AlOx-Modelllösungen (1:2) bei  $pH = 4,0$  für verschiedene Konzentrationen bei Trennung mittels Anionenaustauschersäule.

Trennung mit und ohne Säule nur geringfügig unterscheiden. Dies lässt darauf schließen, dass eine schnelle Speziesdesintegration des  $[AlOx_3]^{3-}$  zu  $[AlOx_2]^-$  während der Trennung vorliegt, was dazu führt, dass nur ein Peak nach der Totzeit erhalten wird. Um nun den Vergleich von experimentellen Daten und thermodynamischer Berechnung durchzuführen, wird der Quotient  $R_P$  nach Gleichung (101) gebildet.

$$R_P = \frac{[P_2]}{[P_1]} \quad (101)$$

$R_P$  kann sowohl für die thermodynamische Berechnung als auch für die chromatographische Berechnung bestimmt werden. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 112 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass der grundlegende Trend der Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes mit zunehmender Konzentration in Lösung hin zu Komplexen mit stärker negativer Ladung, die eine Erhöhung von  $R_P$  zur Folge hat, auch mit der ionenchromatographischen Trennung abgebildet werden kann. Allerdings ist der Anstieg von  $R_P$  aus der thermodynamischen Berechnung sehr viel ausgeprägter als in der chromatographischen Bestimmung. Dies könnte an der Zusammenfassung vieler Aluminium-Spezies in den einzelnen Peakflächen liegen. Bei sehr geringen Konzentrationen ist in Abbildung 111 das Entstehen eines wei-



**Abbildung 112:** Peakflächenverhältnisse der AlOx-Modelllösungen (1:2) bei  $\text{pH} = 4,0$ , für thermodynamische Berechnungen und chromatographische Trennung.

teren Peaks zwischen den beiden chromatographischen Signalen zu beobachten. Dieser könnte anhand der Speziesverteilung in Abbildung 110 auf  $\text{Al}(\text{OH})\text{Ox}_{(\text{aq})}$  oder  $\text{Al}^{3+}$  zurückzuführen sein, wobei dann andere Wechselwirkungen außer der ionischen für die Retention auf der verwendeten Anionenaustauschersäule verantwortlich sein müssten. Eine andere Möglichkeit wäre die Bildung eines Aluminiumhydroxides, welches entweder nicht literaturbekannt und somit nicht in der thermodynamischen Berechnung enthalten ist, oder sich erst bei der Injektion und der damit verbundenen Verdünnung bildet. Aufgrund dieser Unsicherheit bei der Zuordnung der einzelnen Spezies zu den chromatographischen Peaks ist es nicht verwunderlich, dass Abweichungen zu den thermodynamischen Daten vorhanden sind, obwohl der grundlegende Trend übereinstimmt.

---

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ein umfassender Überblick über die Anwendbarkeit der Kopplungstechnik IC-ICP-MS/-AES für die Bestimmung von 1-1-Komplexen dreiwertiger Metallionen gegeben werden. Für die hier verwendeten Komplexbildner (Fluorid, Oxalat, NTA, EDTA) lassen sich Chrom(III)- und Aluminium(III)-Komplexe ohne Einschränkungen bestimmen. Bei den kinetisch weniger inerten Metallionen Eisen, Gallium und Indium ist es nicht mehr möglich die 1-1-Komplexe ein- und zweizähniger Liganden chromatographisch zu untersuchen, da diese sehr viel schneller zerfallen als die chromatographische Trennung vonstatten geht. Die NTA- und EDTA-Komplexe sind ausreichend kinetisch inert. Für die Lanthanoid-Ionen sind alle 1-1-Komplexe außer den EDTA-Komplexen so labil, dass sie nicht mehr in der IC detektiert werden können. Diese Trends sollten sich auch auf andere Liganden mit jeweils ähnlicher Zähigkeit übertragen lassen, wobei auch die chemische Struktur eine wichtige Rolle spielt. Wie schon in früheren Arbeiten gezeigt, lassen sich die Fluorid-Ergebnisse nicht auf die Acetat-Komplexe übertragen, was in der stark ausgeprägten Unterschiedlichkeit der Komplexbildner begründet liegt.<sup>[149]</sup>

Liegt die Ligandenaustauschkinetik eines Komplexes zeitlich in der gleichen Größenordnung wie die chromatographische Trennung, so werden Chromatogramme erhalten, die neben der Trennung noch den Effekt der Speziesdesintegration, also des Komplexzerfalls während der Messung, aufweisen. Dies konnte explizit nur für den  $[\text{GaOx}]^+$ -Komplex nachgewiesen werden. Für den analogen Eisenkomplex war dies aufgrund der starken Ausbildung von Eisenhydroxo-Komplexen nicht möglich. Im Fall des Galliums konnte gezeigt werden, dass während der Trennung die  $[\text{GaOx}]^+$ -Komplexionen zu  $\text{Ga}^{3+}$  und  $\text{Ox}^{2-}$  zerfallen. Dies zeigt sich in der Verringerung des Komplexsignals im Chromatogramm, einer Zunahme von freien Gallium(III)-Ionen und der Ausbildung einer Wanne zwischen den chromatographischen Signalen. Eine geeignete Herangehensweise für die Untersuchung dieser Reaktion, die einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz 1. Ordnung gehorcht, ist die Variation der Flussrate, was zu einer Veränderung der zur Verfügung stehenden Reaktionszeit führt, in Verbindung mit einer Auftragung der Chromatogramme gegen das Retentionsvolumen. In dieser Auftragungsebene kann sehr gut die Veränderung der Chroma-

togramme bei unterschiedlichen Flussraten betrachtet werden. Für verschiedene Modelllösungen wurde mithilfe des weiterentwickelten Simulationsprogramms aus früheren Arbeiten<sup>[6]</sup> die Speziesdesintegration während der Trennung zurückgerechnet und mit der thermodynamisch bestimmten Speziesverteilung verglichen. Dabei wurde eine grundsätzliche Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den thermodynamischen Berechnungen erhalten. Allerdings ist die Geschwindigkeitskonstante  $k$  des Komplexzerfalls von verschiedenen experimentellen Parametern abhängig. Die Flussrate spielt eine wichtige Rolle, da sie bestimmt, wie schnell die Zerfallsprodukte  $\text{Ga}^{3+}$  und  $\text{Ox}^{2-}$  räumlich voneinander getrennt werden. Für langsamere Flussraten sind Rückreaktionen eher möglich und eine kleinere Geschwindigkeitskonstante wird erhalten. Außerdem ist die Konzentration an freien Oxalat-Ionen entscheidend, da diese nach dem Komplexzerfall auch für die Rückreaktion, also die Komplexbildung zur Verfügung stehen. Mit zunehmender  $\text{Ox}^{2-}$ -Konzentration, in diesem Fall mit steigendem Oxalat-Anteil in der Modelllösung, werden ebenfalls kleinere Werte für  $k$  erhalten. Auch die Austauscher-Kapazität der verwendeten Säule ist, wenn auch nur indirekt, von großer Bedeutung. Mit zunehmender Austauscherkapazität werden größere Geschwindigkeitskonstanten des Komplexzerfalls bei ähnlichen Retentionszeiten der Analyten erhalten. Dies ist wahrscheinlich zum größtem Teil auf die unterschiedlichen Eluentkonzentrationen zurückzuführen. Die vermehrt vorliegenden Elutionen bilden einen schwachen *outer sphere*-Komplex mit den Gallium(III)-Ionen, die gerade durch Zerfall entstanden sind, und vermindern somit die Rück-, bzw. Komplexbildungsreaktion, was zu größeren gemessenen Werten für  $k$  führt. Hierbei darf aber nicht vernachlässigt werden, dass die Zugabe von Eluent zur Modelllösung, um diese auf einen definierten pH-Wert zu bringen, deren Speziesverteilung in nicht allzu geringem Maße verändert.

Ebenfalls wurde die Bildung eines 1-1-Komplexes mittels IC-ICP-AES untersucht. Dazu wurde dem Eluenten EDTA als Komplexbildner zugesetzt und Modelllösungen, die nur das freie Metallion enthalten, injiziert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Geschwindigkeit der Komplexbildung, ähnlich wie auch der Komplexzerfall, mit der Aqua-Liganden-Austauschrate korreliert. Für Metallionen mit einer schnelleren Ligandenaustauschkinetik ist auch die Komplexbildung schnell, während für kinetisch inerte Komplexzentren die Reaktion sehr langsam abläuft. Für

---

das inerte  $\text{Cr}^{3+}$  konnte keine Komplexbildung detektiert werden, für die labileren  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  und  $\text{Sc}^{3+}$  verläuft die Komplexbildung so schnell, dass nur das Komplexsignal erhalten wurde, und für  $\text{Al}^{3+}$  ist die Zeitskala, auf der die Reaktion abläuft, ähnlich der chromatographischen Zeitskala. Es wurden sowohl das freie Metall, als auch der  $[\text{AlEDTA}]^-$ -Komplex und eine Wanne dazwischen detektiert. Diese Reaktion zeigte sich, wie zu erwarten, abhängig von der EDTA-Konzentration und der Reaktionszeit. Allerdings war eine Simulation dieser Reaktion nicht erfolgreich, da die zugrundeliegende Kinetik von zwei beteiligten Spezies abhängig ist, deren Konzentration während der Trennung räumlich und zeitlich inhomogen ist.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich die IC sehr gut eignet, um die effektive, kombinierte Ladung von AlEDTA-Komplexen zu bestimmen. Diese ( $[\text{AlEDTA}]^-$ ,  $\text{AlHEDTA}_{(\text{aq})}$  und  $[\text{Al}(\text{OH})\text{EDTA}]^{2-}$ ) unterliegen einem sehr schnellen pH-abhängigen Gleichgewicht und eluieren als ein chromatographischer Peak. Die Retention ist dabei von der kombinierten Ladung abhängig, die sich aus den Speziesanteilen der drei Komplexe und deren Einzelladungen ergibt. Hier wurden sehr gute Übereinstimmungen zwischen thermodynamischen Berechnungen und IC-Messungen erhalten. Diese Ladung, bzw. die zugrunde liegende Speziesverteilung, hat ebenfalls einen Einfluss auf die chemische Verschiebung des NMR-Signales des AlEDTA-Komplexes, da die Speziesumwandlung schneller als die NMR-Zeitskala ist.

Abschließend wurden in dieser Arbeit noch zwei Fragestellungen untersucht, die für die praktische Durchführung von besonderem Interesse sind. Bei der Bestimmung der effektiven Ladung ist die Verwendung von mehreren Eluenten mit unterschiedlicher Konzentration notwendig. Hier besteht die Möglichkeit, diese direkt im chromatographischen System mithilfe eines Mischventils aus einem Eluenten mit hoher und einem mit niedriger Konzentration zu generieren. Dabei stellt sich aber die Frage nach dem erhaltenen pH-Wert, auch wenn die Einzeleluenten vorher auf einen bestimmten pH-Wert eingestellt worden sind. Es konnte durch theoretische Berechnungen gezeigt werden, dass beim Mischen der Eluenten zwar Abweichungen vom Ziel-pH-Wert auftreten, diese aber vernachlässigbar klein sind. Auch wurde die Abhängigkeit der Speziesverteilung von der absoluten Konzentration der beteiligten Ionen theoretisch und chromatographisch untersucht. Es konnte aufgezeigt



werden, dass für die Speziesverteilung einer Modelllösung nicht nur das Metall-zu-Ligand-Verhältnis und der pH-Wert eine wichtige Rolle spielen, sondern auch die absolute Konzentration von Metallionen und Ligand. Dies ist auf die gekoppelten Gleichgewichtsreaktionen mit den Protonen zurückzuführen, deren Konzentration bei einem bestimmten pH-Wert konstant bleibt. Die Lage des Gleichgewichts dieser Protonierungsreaktionen, besonders beim Liganden, verschiebt sich somit in Abhängigkeit von der absoluten Konzentration, was zu einer Veränderung im Komplexierungsgleichgewicht führt.

Aus den erhaltenen Ergebnissen lassen sich einige Ausblicke auf zukünftige Arbeitsgebiete geben. Die Übertragbarkeit der erhaltenen Ergebnisse für die Inertheit von 1-1-Komplexen dreiwertiger Metallionen auf andere Liganden und Metallzentren, auch mit anderer Wertigkeit, könnte überprüft werden. Auch eine Erweiterung auf Komplexe mit mehr als einem Liganden wäre interessant. Allerdings treten hier weitere Probleme auf, die zuvor gelöst werden müssen. Bei den hier verwendeten chromatographischen Bedingungen wäre eine Trennung von  $[\text{AlF}]^{2+}$  und  $[\text{AlF}_2]^+$  bei gleichzeitig nicht zu großen Retentionszeiten für  $\text{Al}^{3+}$  unmöglich. Ein Ausweichen auf eine Gradientenelution wäre hier eine Lösung, die die Simulation eines gegebenenfalls auftretenden Komplexzerfalls mit dem verwendeten Simulationsprogramm jedoch nicht mehr möglich macht. Dafür müsste diese Programm, welches für den Zerfall von 1-1-Komplexen sehr gut geeignet ist, erweitert werden. Wahrscheinlich bietet sich hier eine Übertragung in eine Programmiersprache an. Dabei könnte auch die Erweiterung auf mehr als einen Komplexzerfall erfolgen.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 28: Verwendete Chemikalien.

Produkt	Qualität (Gehalt)	Hersteller/Lieferant
Aluminium(III)nitrat-Nonahydrat	p.a.; 98,5%	Merck
Ammoniumhydroxid-Lösung	p.a.; ca. 25%ig	Fluka
Cer ICP-Standard	1000 $\frac{mg}{L}$	Fluka
Dysprosium ICP-Standard	1000 $\frac{mg}{L}$	Merck
Eisen(III)nitrat-Nonahydrat	p.a.	Merck
Erbium(III)chlorid-Hexahydrat	99,9%	Ventron
Ethylendiamintetraacetat Dinatriumsalz Dihydrat	p.a.; 99%	Fluka
Europium(III)chlorid	99,9%	Ventron
Gadolinium ICP-Standard	1000 $\frac{mg}{L}$	Merck
Galliumnitrat	eigene Herstellung <sup>[42]</sup>	
Holmium(III)chlorid-Hexahydrat	99,9%	Ventron
Indium ICP-Standard	1000 $\frac{mg}{L}$	Fluka
Lanthan(III)nitrat-Hexahydrat	99%	Riedel-de Haën
Lutetium(III)chlorid-Hexahydrat	99,9%	Ventron
Natriumfluorid	p.a.	Riedel-de Haën
Natriumhydroxid-Lösung	50%ig; p.a.	Merck
Neodym(III)oxid	99,9%	HEK

Tabelle 28: Verwendete Chemikalien. (Forts.)

Produkt	Qualität (Gehalt)	Hersteller/Lieferant
Nitrilotriessigsäure	p.a.; 99%	Riedel-de Haën
Oxalsäure-Dihydrat	p.a.; 99,5%	Fluka
Perchlorsäure	70%ig; p.a.	Riedel-de Haën
Praseodym(III)chlorid-Hexahydrat	99,9%	Ventron
Reinstwasser	0,054 µS	Millipore
Samarium(III)oxid	99,9%	Ventron
Salpetersäure konz.	suprapur	BASF AG
Schwefelsäure-d <sub>2</sub>	99,5%	Deutero
Terbium(III)chlorid-Hexahydrat	99,9%	Ventron
Thulium(III)chlorid-Hexahydrat	99,9%	Ventron
Wasser-d <sub>2</sub>	99,9%	Deutero
Ytterbium(III)oxid	99,9%	Sigma Aldrich

## 7.2 Herstellen von Eluenten und Modelllösungen für die IC-Messungen

### Ammoniumnitrat- und -perchlorat-Eluenten

Für die Herstellung der Eluenten wird die entsprechende Menge an konzentrierter Säure in etwa 3/4 der angestrebten Endmenge Reinstwasser verdünnt und der pH-Wert mit Ammoniak eingestellt. Dieser ist nach Auffüllen und ggf. Abkühlen der Lösung zu prüfen und, wenn nötig, nachzujustieren.

### Eluenten mit EDTA

Die Herstellung der Eluenten, die EDTA als Komplexbildner enthalten, ist der Herstellung der Eluenten im Absatz zuvor sehr ähnlich. Die benötigte Menge konzentrierte Salpetersäure (subb.) wird in etwa 3/4 der Endmenge Reinstwasser ver-

dünnt, EDTA in fester Form als  $\text{H}_4\text{EDTA}$  hinzugegeben und der pH-Wert mit Ammoniak eingestellt.

#### Modelllösungen

Die Modelllösungen werden gravimetrisch aus den Stammlösungen angesetzt. Dabei ist zwischen zwei Arten der Modelllösungen zu unterscheiden. Zum Einen können die Modelllösungen durch Verdünnen der Stammlösungen mit dem verwendeten Eluenten erhalten werden, oder zum Anderen durch Auffüllen mit Reinstwasser und Einstellen des pH-Wertes mit Ammoniak-Lösung oder Salpetersäure.

### 7.3 Probenvorbereitung und Durchführung der NMR-Messungen

Die Konzentrationen der NMR-Stammlösungen von EDTA und Aluminium betragen  $c = 0,25 \text{ mol/L}$ . Diese werden durch Einwaage der Salze  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  in  $\text{D}_2\text{O}$  erhalten.

Zur Herstellung der Modelllösungen für die NMR-Messungen werden die beiden Stammlösungen im Volumenverhältnis 1:1 vereint und der pD-Wert mit  $\text{D}_2\text{SO}_4$  und NaOD eingestellt. Dabei wird der pD-Wert aus dem abgelesenen pH-Wert berechnet (Gleichung (102)).<sup>[156]</sup>

$$pD = pH_{\text{abgelesen}} + 0,4 \quad (102)$$

Die verdünnte Lösung von NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$  wird hergestellt, indem 50%ige NaOH-Lösung in  $\text{D}_2\text{O}$  1:20 verdünnt wird.

Die NMR-Messungen werden an einem *Bruker AV300B* bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei werden die chemischen Verschiebungen in ppm mit 10  $\mu\text{L}$   $\text{CHCl}_3$  als internem Standard aufgezeichnet.

## 7.4 Verwendete Geräte und Software

Als IC-Anlage für die Messungen der Kopplungstechnik wird ein *Dionex 500 Chromatograph* (Dionex) mit der Gradientenpumpe *Dionex GP 40* und dem Eluent Organizer *Dionex EO 1* verwendet. Diese Anlage wird direkt über das Bedienfeld der Haupteinheit gesteuert. Zusätzlich kommt ein Sechswegeventil der Firma *VICI AG, Valco Europe* mit einer 100  $\mu\text{L}$ -Probenschleife aus PEEK und ein Kryostat von *NesLab* zur Säulentemperierung zum Einsatz.

Bei den Messungen mit dem ICP-AES als Detektor wird ein *SpectroFlame M120 S* der Firma *Spectro Analytical Instruments* mit einem sequentiellen Monochromator mit einer Brennweite von 750 mm, einem Cross-Flow-Zerstäuber und einer Sprühkammer mit Prallkugel verwendet. Die jeweilige Wellenlänge für die verschiedenen Elemente ist in Kapitel 9.1 aufgeführt. Die ICP-MS-Detektion erfolgt an einem *Agilent 7500ce* (Agilent Technology) mit einem konzentrischen Micro-Flow-Zerstäuber aus PFA, einer SCOTT-Sprühkammer mit PELTIER-Kühlung bei 2 °C und einem Quadrupol-Massenanalysator. Die Steuerung des ICP-MS erfolgt über die Software *ICP-MS Top* (B.04.00, Agilent Technology).

Die Rohdaten der chromatographischen Messungen werden als .tcn-Dateien im Falle des ICP-AES als Detektor, und als .txt-Dateien bei ICP-MS-Detektion gespeichert. Die Daten-Verarbeitung (Basislinienkorrektur, Normierung, Darstellung) erfolgt mit OriginPro 8 (v8.0724, OriginLab Corporation) und die Simulation des Komplexzerfalls während der Trennung mit *Microsoft Excel 2010* (Version 14.0.7153.5000, Microsoft Corporation).

## 7.5 Herstellung des Kationenaustauschermaterials

Die Herstellung der drei verwendeten Kationenaustauschermaterialien erfolgte durch die radikalische Polymerisation von Natrium-4-vinylbenzylsulfonat auf einem PS/DVB-Grundmaterial mit Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter. Um verschiedene Austauscherkapazitäten zu erhalten, wurde die Monomermenge entsprechend variiert. In Tabelle 29 sind die drei verschiedenen Ansätze aufgelistet.

Die eigentliche Synthese wurde jeweils nach der folgenden Vorschrift durchgeführt: Das PS/DVB wurde im Reaktor unter Schutzgasatmosphäre in 60 mL Wasser

## 7.6 Packen der Trennsäulen

**Tabelle 29:** Übersicht über die verwendeten Mengen an Grundmaterial, Monomer und Radikalstarter für die Herstellung der Kationenaustauschermaterialien.

Säule	Reaktand	Bezeichnung	eq	n /mmol	m /mg
EKD _191	PS/DVB	KLP-083			3000
	Natrium-4-vinylbenzylsulfonat		1,0	0,5	103
	Kaliumperoxodisulfat		0,75	0,38	103
LMP _017	PS/DVB	LMP_001			3000
	Natrium-4-vinylbenzylsulfonat		0,33	0,17	34,33
	Kaliumperoxodisulfat		0,75	0,38	103
LMP _018	PS/DVB	LMP_001			3000
	Natrium-4-vinylbenzylsulfonat		0,1	0,05	10,3
	Kaliumperoxodisulfat		0,75	0,38	103

(LMP\_017: 66,7 mL; LMP\_018: 69 mL) und 20 mL Ethanol suspendiert. Diese Suspension wurde für 10 Minuten auf 70 °C temperiert und das Natrium-4-vinylbenzylsulfonat in Wasser zugegeben. Für die Variation der Monomermenge wurden jeweils von der gleichen Natrium-4-vinylbenzylsulfonat-Lösung verschiedene Volumina verwendet (EKD\_191: 10 mL; LMP\_017: 3,3 mL; LMP\_018: 1,0 mL), sodass die entsprechende Stoffmenge aus Tabelle 29 vorhanden war. Dann wurde wiederum für 5 Minuten bei 70 °C gerührt und das Kaliumperoxodisulfat in 10 mL Wasser hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 4 Stunden bei dieser Temperatur unter Rückfluss und Schutzgasatmosphäre gerührt und danach die Suspension heiß abgesaugt. Der erhaltene Feststoff wurde mit 400 mL Wasser, 100 mL Ethanol und 400 mL Wasser gewaschen. Das so erhaltene Austauschermaterial wurde nach der Anleitung in Abschnitt 7.6 in eine Trennsäule gepackt.

## 7.6 Packen der Trennsäulen

2 g des Austauschermaterials werden in 14,5 g 7,5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung für 10 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert, um eine Suspension zu erhalten. Währenddessen wird die Packapparat, die schematisch in Abbildung 113 zu sehen ist, mit 100 mL einer 15 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung bei ca. 200 bar gespült. Danach wird der Vorrats-/Slurrybehälter an der Oberseite geöffnet und mithilfe einer

Spritze entleert. Die homogenisierte Suspension wird dann in diesen Vorratsbehälter gegeben und mit der 15 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung aufgefüllt bis ein konvexer Meniskus entstanden ist. Der Vorratsbehälter wird verschlossen und ein Druck von 500 bar auf der Packpumpe eingestellt. Dieser wird durch rasches Öffnen des Absperrventils auf die Apparatur gegeben. Nachdem ca. 300 mal der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung durch die Säule gepumpt wurden, wird der Druck weggenommen und 30 Minuten entspannen lassen. Danach wird die Apparatur abgebaut, überschüssiges Austauschermaterial entfernt und die beiden Säulenenden mit Teflonfritte, Dichtungsring, Zwischenstück, Verschlusskappe und Gewindeschraube verschlossen. Abschließend wird die so erhaltene Trennsäule für mindestens 4 Stunden mit einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (7,5 mmol/L) bei einer Flussrate von 0,8 mL/min gespült.

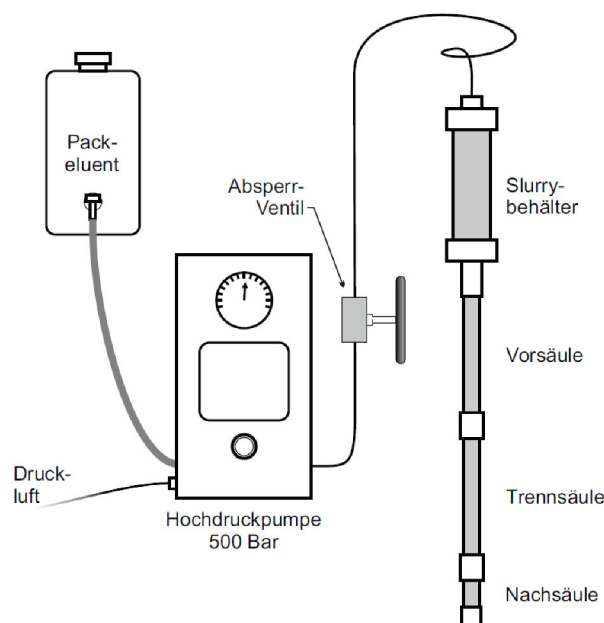


Abbildung 113: Schematische Darstellung der verwendeten Packapparatur.<sup>[157]</sup>

---

## 8 Abkürzungsverzeichnis

---

<b>AES</b>	Atomemissionsspektroskopie
<b>APCA</b>	Aminopolycarbonsäuren ( <i>engl.: aminopolycarbonicacids</i> )
<b>BEC</b>	Untergrundäquivalente Konzentration ( <i>engl.: background equivalent concentration</i> )
<b>CE</b>	Kapillarelektrophorese ( <i>engl.: capillary electrophoresis</i> )
<b>DGC</b>	Dynamische Gaschromatographie
<b>DHPLC</b>	Dynamische Hochleistungsflüssigchromatographie ( <i>engl.: dynamic high performance liquid chromatography</i> )
<b>DIC</b>	Dynamische Ionenaustauschchromatographie
<b>EDTA</b>	Ethylendiamintetraessigsäure ( <i>engl.: ethylenediaminetetraacetic acid</i> )
<b>EMG</b>	Exponentiell modifizierte GAUSS-Funktion
<b>ESA</b>	Elementspeziesanalytik
<b>ESI</b>	Elektrosprayionisation
<b>FWHM</b>	Peakbreite auf halber Peakhöhe ( <i>engl.: full width at half maximum</i> )
<b>GC</b>	Gaschromatographie
<b>HPCIC</b>	Hochleistungschelationenchromatographie ( <i>engl.: high performance chelation ion chromatography</i> )
<b>HPLC</b>	Hochleistungsflüssigchromatographie ( <i>engl.: high performance liquid chromatography</i> )
<b>IC</b>	Ionenaustauschchromatographie
<b>ICP</b>	Induktiv gekoppeltes Plasma ( <i>engl.: inductively coupled plasma</i> )
<b>IDA</b>	Iminodiessigsäure ( <i>engl.: iminodiacetic acid</i> )
<b>LC</b>	Flüssigchromatographie ( <i>engl.: liquid chromatography</i> )
<b>Ln</b>	Lanthanoid
<b>MS</b>	Massenspektrometrie

---



<b>MWG</b>	Massenwirkungsgesetz
<b>NMR</b>	Kernspinresonanz ( <i>engl.: nuclear magnetic resonance</i> )
<b>NTA</b>	Nitrilotriessigsäure
<b>NWG</b>	Nachweisgrenze
<b>OES</b>	Optische Emissionsspektroskopie
<b>Ox</b>	Oxalat
<b>SEC</b>	Größenausschlusschromatographie ( <i>engl.: size exclusion chromatographie</i> )
<b>SFC</b>	Überkritische Flüssigkeitschromatographie ( <i>engl.: supercritical fluid chromatography</i> )
<b>SNR</b>	Signal-zu-Rausch-Verhältnis ( <i>engl.: signal-to-noise-ratio</i> )

---

## Literatur

- [1] W. Mertz, The essential trace-elements, *Science* **1981**, *213*(4514), 1332–1338.
- [2] D. M. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L. G. Danielsson, H. Muntau, H. P. Van Leeuwen, R. Lobinski, Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000), *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72*(8), 1453–1470.
- [3] S. A. Katz, H. Salem, *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**.
- [4] H. G. Breunig, G. Urbasch, P. Horsch, J. Cordes, U. Koert, K.-M. Weitzel, Circular dichroism in ion yields of femtosecond-laser mass spectrometry, *Chemphyschem* **2009**, *10*(8), 1199–1202.
- [5] J. E. Shaff, B. A. Schultz, E. J. Craft, R. T. Clark, L. V. Kochian, GEOCHEM-EZ: a chemical speciation program with greater power and flexibility, *Plant and Soil* **2010**, *330*(1-2), 207–214.
- [6] C. Winter, *Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Ionenaustauschchromatographie für die Bestimmung von Elementspeziationen bei kinetisch weniger inerten Komplexverbindungen*, Master-Arbeit, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- [7] L. A. Finney, T. V. O'Halloran, Transition metal speciation in the cell: Insights from the chemistry of metal ion receptors, *Science* **2003**, *300*(5621), 931–936.
- [8] K. H. Thompson, C. Orvig, Boon and bane of metal ions in medicine, *Science* **2003**, *300*(5621), 936–939.
- [9] Y. Inoue, T. Sakai, H. Kumagai, Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) by ion chromatography with inductively coupled

- plasma mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* **1995**, 706(1-2), 127–136.
- [10] A. J. Bednar, R. A. Kirgan, W. T. Jones, Comparison of standard and reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry in the determination of chromium and selenium species by HPLC-ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* **2009**, 632(1), 27–34.
- [11] K. Müller, B. Daus, J. Mattusch, H.-J. Stärk, R. Wennrich, Simultaneous determination of inorganic and organic antimony species by using anion exchange phases for HPLC-ICP-MS and their application to plant extracts of *Pteris vittata*, *Talanta* **2009**, 78(3), 820 – 826.
- [12] C. Sarzanini, M. C. Bruzzoniti, Metal species determination by ion chromatography, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2001**, 20(6-7), 304–310.
- [13] V. A. Sötz, S. Kochmann, Simultaneous separation and detection of anions and thiophilic cations using capillary-size anion exchange chromatography with suppressed conductivity detection, *Journal of Separation Science* **2015**, 38(8), 1301–1309.
- [14] M. A. M. Rodrigo, N. Cernei, M. Kominkova, O. Zitka, M. Beklova, J. Zehnal, R. Kizek, V. Adam, Ion Exchange Chromatography and Mass Spectrometric Methods for Analysis of Cadmium-Phytochelatin (II) Complexes, *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2013**, 10(4), 1304.
- [15] P. C. do Nascimento, M. S. da Marques, D. Bohrer, L. M. de Carvalho, C. W. Carvalho, Chromatography and Atomic Absorption Spectrometry for the Assessment of Heavy Metal Distribution among Amino Acids Used in Parenteral Nutrition Formulations-Studies with Cadmium and Lead, *Biological Trace Element Research* **2011**, 141(1-3), 76–85.
- [16] R. N. Collins, Separation of low-molecular mass organic acid-metal complexes by high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A* **2004**, 1059(1-2), 1–12.

- [17] R. N. Collins, B. C. Onisko, M. J. McLaughlin, G. Merrington, Determination of Metal-EDTA Complexes in Soil Solution and Plant Xylem by Ion Chromatography-Electrospray Mass Spectrometry, *Environmental Science & Technology* **2001**, 35(12), 2589–2593.
- [18] W. W. Bedsworth, D. L. Sedlak, Determination of metal complexes of ethylenediaminetetraacetate in the presence of organic matter by high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A* **2001**, 905(1-2), 157–162.
- [19] R. Tófalvi, K. Horváth, P. Hajós, High performance ion chromatography of transition metal chelate complexes and aminopolycarboxylate ligands, *Journal of Chromatography A* **2013**, 1272, 26–32.
- [20] Z. Chen, Q. Sun, Y. Xi, G. Owens, Speciation of metal-EDTA complexes by flow injection analysis with electrospray ionization mass spectrometry and ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Separation Science* **2008**, 31(21), 3796–3802.
- [21] A. A. Ammann, Determination of strong binding chelators and their metal complexes by anion-exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* **2002**, 947(2), 205–216.
- [22] Z. Chen, G. Owens, K.-R. Kim, R. Naidu, Confirmation of lead aminocarboxylic complex formation using electrospray ionization mass spectrometry and speciation by anion-exchange chromatography coupled with ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* **2007**, 599(2), 163–169.
- [23] M. C. Bruzzoniti, E. Mentasti, C. Sarzanini, Simultaneous determination of inorganic anions and metal ions by suppressed ion chromatography, *Analytica Chimica Acta* **1999**, 382(3), 291–299.
- [24] C. Sarzanini, G. Sacchero, E. Mentasti, P. Hajós, Studies on the retention behaviour of metal-EDTA complexes in cation chromatography, *Journal of Chromatography A* **1995**, 706(1-2), 141–147.

- [25] Z. Chen, G. Owen, M. Megharaj, R. Naidu, Speciation of Zn-aminopolycarboxylic complexes by electrospray ionization mass spectrometry and ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2009**, 23(3), 419–424.
- [26] P. M. Bertsch, M. A. Anderson, Speciation of aluminium in aqueous-solutions using ion chromatography, *Analytical Chemistry* **1989**, 61(6), 535–539.
- [27] S. H. Sutheimer, S. E. Cabaniss, Aqueous Al(III) Speciation by High-Performance Cation Exchange Chromatography with Fluorescence Detection of the Aluminum-Lumogallion Complex, *Analytical Chemistry* **1995**, 67(14), 2342–2349.
- [28] B. Mitrovic, R. Milacic, B. Pihlar, Speciation of aluminium in soil extracts by employing cation-exchange fast protein liquid chromatography-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analyst* **1996**, 121(5), 627–634.
- [29] G. Borrmann, A. Seubert, Aluminum speciation by liquid chromatography concerning hydro- and geo-chemical aspects, *Analytica Chimica Acta* **1996**, 332(2-3), 233–239.
- [30] T. Bantan, R. Milacic, B. Pihlar, Quantitative determination of trace amounts of Al-citrate by anion-exchange FPLC-ETAAS, *Talanta* **1998**, 47(4), 929–941.
- [31] T. Bantan, R. Milacic, B. Pihlar, Possibilities for speciation of Al-citrate and other negatively charged Al complexes by anion-exchange FPLC-ICP-AES, *Talanta* **1998**, 46(1), 227–235.
- [32] G. Borrmann, A. Seubert, Aluminum speciation by means of anion chromatography and coupled anion/cation chromatography, *Analytica Chimica Acta* **1999**, 386(1-2), 77–88.
- [33] C. Ehrling, U. Schmidt, H. Liebscher, Analysis of chromium(III)-fluoride-complexes by ion chromatography, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1996**, 354(7-8), 870–873.

- [34] C. Barnowski, N. Jakubowski, D. Stuewer, J. A. C. Broekaert, Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1997**, 12(10), 1155–1161.
- [35] P. P. Coetzee, J. L. Fischer, S. J. van Vuuren, Chromium speciation analysis by ion chromatography coupled with inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, *South African Journal of Chemistry* **2004**, 57, 8–14.
- [36] J. Szpunar, Trace element speciation analysis of biomaterials by high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2000**, 19(2-3), 127–137.
- [37] J. Szpunar, Bio-inorganic speciation analysis by hyphenated techniques, *Analyst* **2000**, 125(5), 963–988.
- [38] T. Bantan, R. Milacic, B. Mitrovic, B. Pihlar, Investigation of low molecular weight Al complexes in human serum by fast protein liquid chromatography (FPLC)-ETAAS and electrospray (ES)-MS-MS techniques, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1999**, 14(11), 1743–1748.
- [39] F. Michalas, V. Glavac, H. Parlar, The detection of aluminium complexes in forest soil solutions and beech xylem saps, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1992**, 343(3), 308–312.
- [40] T. Bantan, R. Milacic, B. Mitrovic, B. Pihlar, Combination of various analytical techniques for speciation of low molecular weight aluminium complexes in plant sap, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1999**, 365(6), 545–552.
- [41] M. Busch, *Ionenchromatographische Elementspeziesanalyse des Aluminums - Grundlagen und Anwendung am Beispiel der Hortensie*, Dissertation, Universität Hannover, **2001**.

- [42] O. Happel, *Elementspeziesanalytik anionischer Aluminium-Carbonsäure-Komplexe mittels Ionenchromatographie*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2007**.
- [43] R. Svendsen, W. Lund, Speciation of Cu, Fe and Mn in beer using ion exchange separation and size-exclusion chromatography in combination with electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analyst* **2000**, *125*(11), 1933–1937.
- [44] A. A. Ammann, Speciation of heavy metals in environmental water by ion chromatography coupled to ICP-MS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2002**, *372*(3), 448–452.
- [45] E. Bakkaus, R. N. Collins, J.-L. Morel, B. Gouget, Anion exchange liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry detection of the  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  complexes of mugineic and deoxymugineic acid, *Journal of Chromatography A* **2006**, *1129*(2), 208–215.
- [46] A. R. Timerbaev, Element speciation analysis by capillary electrophoresis, *Talanta* **2000**, *52*(4), 573–606.
- [47] J. Rybak, L. Ruzik, Application of chromatography and mass spectrometry to the characterization of cobalt, copper, manganese and molybdenum in *Morinda Citrifolia*, *Journal of Chromatography A* **2013**, *1281*, 19–25.
- [48] B. Baraj, M. Martínez, A. Sastre, M. Aguilar, Simultaneous determination of Cr(III), Fe(III), Cu(II) and Pb(II) as UV-absorbing EDTA complexes by capillary zone electrophoresis, *Journal of Chromatography A* **1995**, *695*(1), 103–111.
- [49] N. Iki, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi, A capillary electrophoretic reactor with an electroosmosis control method for measurement of dissociation kinetics of metal complexes, *Analytical Chemistry* **2000**, *72*(20), 4812–4820.
- [50] M. Bruzzoniti, S. Cavalli, A. Mangia, C. Mucchino, C. Sarzanini, E. Tarasco, Ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry, a powerful analytical tool for complex matrices: Estimation of Pt and Pd in

- environmental samples, *Journal of Chromatography A* **2003**, 997(12), 51–63.
- [51] P. Janos, Separation of metal-oxalate complexes on an anion-exchange column, *Journal of Chromatography A* **1996**, 719(2), 457–461.
- [52] R. Cassidy, L. Sun, Optimization of the anion-exchange separation of metal-oxalate complexes, *Journal of Chromatography A* **1993**, 654(1), 105–111.
- [53] R. S. Dybczynski, K. Kulisa, M. Pyszynska, A. Bojanowska-Czajka, New reversed phase-high performance liquid chromatographic method for selective separation of yttrium from all rare earth elements employing nitrilotriacetate complexes in anion exchange mode, *Journal of Chromatography A* **2015**, 1386, 74–80.
- [54] R. García-Fernández, J. I. García-Alonso, A. Sanz-Medel, Simultaneous determination of inorganic anions, calcium and magnesium by suppressed ion chromatography, *Journal of Chromatography A* **2004**, 1033(1), 127–133.
- [55] A. Nitsch, K. Kalcher, U. Posch, Ion chromatography of aluminium, gallium and indium using a complexing mobile phase, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1990**, 338(5), 618–621.
- [56] S. Motellier, H. Pitsch, Simultaneous analysis of some transition metals at ultra-trace level by ion-exchange chromatography with on-line preconcentration, *Journal of Chromatography A* **1996**, 739(1-2), 119–130.
- [57] A. M. Dolgonosov, Simultaneous determination of transition metals and anions by ion chromatography, *Reactive Polymers* **1992**, 17(1), 95–99.
- [58] J. Knoell, A. Seubert, Indirect ultra trace determination of aminopolycarboxylic acids in surface water using ion exchange chromatography coupled on-line to inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* **2012**, 1270, 219–224.
- [59] D. Nette, *Bestimmung von Aminopolycarbonsäure-Verbindungen nach Komplexbildung und Trennung mittels IC-ICP-MS*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2013**.



- [60] D. Nette, A. Seubert, Determination of aminopolycarboxylic acids at ultra-trace levels by means of online coupling ion exchange chromatography and inductively coupled plasma-mass spectrometry with indirect detection via their  $\text{Pd}^{2+}$ -complexes, *Analytica Chimica Acta* **2015**, 884, 124–132.
- [61] P. Jones, P. N. Nesterenko, High-performance chelation ion chromatography: A new dimension in the separation and determination of trace metals, *Journal of Chromatography A* **1997**, 789(1-2), 413–435.
- [62] P. N. Nesterenko, P. Jones, Recent developments in the high-performance chelation ion chromatography of trace metals, *Journal of Separation Science* **2007**, 30(11), 1773–1793.
- [63] F. H.-J. Lin, C. Horváth, Measurement of stability constants for complexes of divalent cations with tartaric acid by ion chromatography, *Journal of Chromatography A* **1992**, 589(1-2), 185–195.
- [64] P. Janos, Complex-forming equilibria in ion chromatography, *Journal of Chromatography A* **1995**, 699(1-2), 1–10.
- [65] L. Xing, D. Beauchemin, Determination of stability constants of metal complexes with IC-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2009**, 24(3), 336–339.
- [66] P. Janos, Determination of stability constants of metal complexes from ion chromatographic measurements, *Journal of Chromatography A* **1993**, 641(2), 229–234.
- [67] C. Huang, D. Beauchemin, A simple method based on IC-ICP-MS to determine conditional stability constants, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2006**, 21(3), 317–320.
- [68] E. Sato, S. Miya, K. Saitoh, S. Saito, M. Shibukawa, Reversed-phase ion-pair liquid chromatographic method for determination of reaction equilibria involving ionic species: Exemplification of the method using ligand substitution reactions of ethylenediaminetetraacetatochromium(III) ion with acetate and phosphate ions, *Journal of Chromatography A* **2011**, 1218(7), 922–928.

- [69] M. Wacker, A. Seubert, Determination of stability constants of strong metal-ligand complexes using anion or cation exchange chromatography and atomic spectrometry detection, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2014**, *29*, 707–714.
- [70] W. R. Harris, A. E. Martell, Aqueous complexes of gallium(III), *Inorganic Chemistry* **1976**, *15*(3), 713–720.
- [71] O. Happel, A. Seubert, Characterization of stable aluminium-citrate species as reference substances for aluminium speciation by ion chromatography, *Journal of Chromatography A* **2006**, *1108*(1), 68–75.
- [72] B. L. Phillips, S. N. Crawford, W. H. Casey, Rate of water exchange between  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_{(\text{aq})}^+$  complexes and aqueous solutions determined by O-17-NMR spectroscopy, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1997**, *61*(23), 4965–4973.
- [73] T. Jin, K. Ichikawa, An Al-27 nuclear magnetic-resonance study of ligand-exchange - kinetic and equilibrium properties, *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions I* **1988**, *84*, 3015–3025.
- [74] P. Mirti, NMR-Investigation of activation parameters for EDTA exchange-reactions of alkaline-earth ions complexes, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1978**, *40*(5), 833–837.
- [75] O. Happel, K. Harms, A. Seubert, Synthesis and structural characterization of two aluminium malate complexes, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2007**, *633*(11-12), 1952–1958.
- [76] M. Hiraishi, S. Harada, T. Yasunaga, Kinetic studies of aluminum acetate complex-formation reaction in aqueous-solutions by pressure-jump method, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1978**, *51*(8), 2317–2320.
- [77] R. A. Keller, J. C. Giddings, Multiple zones and spots in chromatography, *Journal of Chromatography* **1960**, *3*(3), 205–220.
- [78] J. Kallen, E. Heilbronner, Das Gas-Chromatogramm einer labilen Verbindung (System:  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ ), *HCA* **1960**, *43*(2), 489–500.

- [79] J. Krupcik, P. Oswald, P. Májek, P. Sandra, D. Armstrong, Determination of the interconversion energy barrier of enantiomers by separation methods, *Journal of Chromatography A* **2003**, *1000*(12), 779–800.
- [80] C. Wolf, Stereolabile chiral compounds: analysis by dynamic chromatography and stopped-flow methods, *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*(7), 595–608.
- [81] J. Krupcik, J. Mydlová, P. Májek, P. Simon, D. Armstrong, Methods for studying reaction kinetics in gas chromatography, exemplified by using the 1-chloro-2,2-dimethylaziridine interconversion reaction, *Journal of Chromatography A* **2008**, *1186*(1-2), 144–160.
- [82] O. Trapp, Gas chromatographic high-throughput screening techniques in catalysis, *Journal of Chromatography A* **2008**, *1184*(1-2), 160–190.
- [83] O. Trapp, S. Weber, S. Bauch, W. Hofstadt, High-Throughput Screening of Catalysts by Combining Reaction and Analysis, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*(38), 7307–7310.
- [84] O. Trapp, S. Weber, S. Bauch, T. Bäcker, W. Hofstadt, B. Spliethoff, High-Throughput Kinetic Study of Hydrogenation over Palladium Nanoparticles: Combination of Reaction and Analysis, *Chemistry - A European Journal* **2008**, *14*(15), 4657–4666.
- [85] W. Bürkle, H. Karfunkel, V. Schurig, Dynamic phenomena during enantiomer resolution by complexation gas chromatography, *Journal of Chromatography A* **1984**, *288*, 1–14.
- [86] J.-C. Huang, D. Rothstein, R. Madey, Linear non-equilibrium chromatographic reactor with a first-order chemical reaction, *Journal of Chromatography A* **1983**, *261*, 1–9.
- [87] B. Lin, F. Song, G. Guiochon, Analytical solution of the ideal, nonlinear model of reaction chromatography for a reaction  $A \rightarrow B$  and a parabolic isotherm, *Journal of Chromatography A* **2003**, *1003*(1-2), 91–100.

- [88] O. Trapp, V. Schurig, Approximation function for the direct calculation of rate constants and Gibbs activation energies of enantiomerization of racemic mixtures from chromatographic parameters in dynamic chromatography, *Journal of Chromatography A* **2001**, 911(2), 167–175.
- [89] O. Trapp, Unified equation for access to rate constants of first-order reactions in dynamic and on-column reaction chromatography, *Analytical Chemistry* **2006**, 78(1), 189–198.
- [90] O. Trapp, S. Bremer, S. K. Weber, Accessing reaction rate constants in on-column reaction chromatography: an extended unified equation for reaction educts and products with different response factors, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, 395(6), 1673–1679.
- [91] O. Trapp, V. Schurig, Nonlinear effects in enantioselective chromatography: prediction of unusual elution profiles of enantiomers in non-racemic mixtures on an achiral stationary phase doped with small amounts of a chiral selector, *Tetrahedron-asymmetry* **2010**, 21(11-12), 1334–1340.
- [92] O. Trapp, V. Schurig, ChromWin - A computer program for the determination of enantiomerization barriers in dynamic chromatography, *Computers & Chemistry* **2001**, 25(2), 187–195.
- [93] J. Baeza-Baeza, C. Ortiz-Bolsico, M. García-Álvarez Coque, New approaches based on modified Gaussian models for the prediction of chromatographic peaks, *Analytica Chimica Acta* **2013**, 758, 36–44.
- [94] L. Pasti, A. Cavazzini, M. Nassi, F. Dondi, Dynamic chromatography: A stochastic approach, *Journal of Chromatography A* **2010**, 1217(7), 1000–1009.
- [95] C. I. D. Newman, G. E. Collins, Advances in CE for kinetic studies, *Electrophoresis* **2008**, 29(1), 44–55.
- [96] O. Trapp, The unified equation for the evaluation of degenerated first-order reactions in dynamic electrophoresis, *Electrophoresis* **2006**, 27(15), 2999–3006.

- [97] C. I. D. Newman, V. L. McGuffin, Capillary electrophoresis for thermodynamic and kinetic studies of peptidyl-proline isomerization by the theoretical plate height model, *Electrophoresis* **2006**, *27*(3), 542–552.
- [98] V. Okhonin, A. P. Petrov, M. Berezovski, S. N. Krylov, Plug-plug kinetic capillary electrophoresis: Method for direct determination of rate constants of complex formation and dissociation, *Analytical Chemistry* **2006**, *78*(14), 4803–4810.
- [99] O. Trapp, Direct calculation of interconversion barriers in dynamic chromatography and electrophoresis: Isomerization of captopril, *Electrophoresis* **2005**, *26*(2), 487–493.
- [100] C.-Y. Jeng, S. H. Langer, Reaction kinetics and kinetic processes in modern liquid chromatographic reactors, *Journal of Chromatography A* **1992**, *589*(1-2), 1–30.
- [101] J. Veciana, M. I. Crespo, Dynamic HPLC - A Method For Determining Rate Constants, Energy Barriers, and Equilibrium-Constants of Molecular Dynamic Processes, *Angewandte Chemie-international Edition In English* **1991**, *30*(1), 74–76.
- [102] M. Asztemborska, J. Zukowski, Determination of diastereomerization barrier of some flavanones by high-performance liquid chromatography methods, *Journal of Chromatography A* **2006**, *1134*(1-2), 95–100.
- [103] X. Bu, P. Skrdla, P. Dormer, Y. Bereznitski, Separation of triphenyl atropisomers of a pharmaceutical compound on a novel mixed mode stationary phase: A case study involving dynamic chromatography, dynamic NMR and molecular modeling, *Journal of Chromatography A* **2010**, *1217*(46), 7255–7264.
- [104] L. Pasti, A. Cavazzini, A. Felinger, M. Martin, F. Dondi, Single-Molecule Observation and Chromatography Unified by Lévy Process Representation, *Analytical Chemistry* **2005**, *77*(8), 2524–2535.

- [105] P. Oswald, K. Desmet, P. Sandra, J. Krupcik, P. Májek, D. W. Armstrong, Determination of the enantiomerization energy barrier of some 3-hydroxy-1,4-benzodiazepine drugs by supercritical fluid chromatography, *Journal of Chromatography B* **2002**, 779(2), 283–295.
- [106] A. Felinger, L. Pasti, F. Dondi, M. van Hulst, P. J. Schoenmakers, M. Martin, Stochastic Theory of Size Exclusion Chromatography: Peak Shape Analysis on Single Columns, *Analytical Chemistry* **2005**, 77(10), 3138–3148.
- [107] R. Thede, D. Haberland, Z. Deng, S. H. Langer, Second-order kinetics in the liquid chromatographic reactor, *Journal of Chromatography A* **1994**, 683(2), 279–291.
- [108] T. Falk, A. Seidel-Morgenstern, Comparison between a fixed-bed reactor and a chromatographic reactor, *Chemical Engineering Science* **1999**, 54(10), 1479–1485.
- [109] E. Grushka, Characterization of exponentially modified gaussian peaks in chromatography, *Analytical Chemistry* **1972**, 44(11), 1733–1738.
- [110] W. W. Yau, Characterizing skewed chromatographic band broadening, *Analytical Chemistry* **1977**, 49(3), 395–398.
- [111] J. P. Foley, J. G. Dorsey, Equations for calculation of chromatographic figures of merit for ideal and skewed peaks, *Analytical Chemistry* **1983**, 55(4), 730–737.
- [112] J. P. Foley, J. G. Dorsey, A review of the exponentially modified gaussian (emg) function - evaluation and subsequent calculation of universal data, *Journal of Chromatographic Science* **1984**, 22(1), 40–46.
- [113] P. J. Naish, S. Hartwell, Exponentially modified gaussian functions - a good model for chromatographic peaks in isocratic HPLC, *Chromatographia* **1988**, 26, 285–296.
- [114] P. Papoff, A. Ceccarini, F. Lanza, N. Fanelli, Enhancing the quality of information obtained by a comparison between experimental and deconvolved

- peak parameters in ion chromatography, *Journal of Chromatography A* **1997**, 789(1-2), 51–65.
- [115] J. R. Torres-Lapasió, J. J. Baeza-Baeza, M. C. García-Alvarez-Coque, A model for the description, simulation, and deconvolution of skewed chromatographic peaks, *Analytical Chemistry* **1997**, 69(18), 3822–3831.
- [116] P. Nikitas, A. Pappa-Louisi, A. Papageorgiou, On the equations describing chromatographic peaks and the problem of the deconvolution of overlapped peaks, *Journal of Chromatography A* **2001**, 912(1), 13–29.
- [117] E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 9. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2008**.
- [118] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, 1. Aufl., McGraw-Hill, Boston, **2000**.
- [119] K. Cammann (Hrsg.), *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, **2001**.
- [120] A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, A new form of chromatogram employing two liquid phases I. A theory of chromatography II. Application to the micro-determination of the higher monoamino-acids in proteins, *Biochemical Journal* **1941**, 35, 1358–1368.
- [121] H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman, Novel ion-exchange chromatographic method using conductimetric detection, *Analytical Chemistry* **1975**, 47(11), 1801–1809.
- [122] G. Schwedt, *Taschenatlas der Analytik*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [123] J. S. Fritz, D. T. Gjerde, *Ion Chromatography*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [124] J. Weiß, *Ionenchromatographie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1991**.

- [125] P. R. Haddad, P. E. Jackson, *Ion Chromatography - Principles and Applications*, J. Chromatogr. Library Vol. 46, Elsevier-Verlag, Amsterdam, **1990**.
- [126] C. Eith, M. Kolb, A. Rumi, A. Seubert, K. H. Viehweger, *Praktikum der Ionenaustauschchromatographie*, 2. Aufl., Metrohm AG, **2007**.
- [127] R. C. L. Foley, P. R. Haddad, Conductivity and Indirect UV Absorption Detection of Inorganic Cations In Non-suppressed Ion Chromatography Using Aromatic Bases As Eluents .1. Principles of Operation, *Journal of Chromatography* **1986**, 366, 13–26.
- [128] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [129] J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography, *Chemical Engineering Science* **1956**, 5(6), 271–289.
- [130] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- [131] H. G. Zachmann, *Mathematik für Chemiker*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1994**.
- [132] L. J. Schmauch, Response time and flow sensitivity of detectors for gas chromatography, *Analytical Chemistry* **1959**, 31(2), 225–230.
- [133] H. W. Johnson, F. H. Stross, Gas-liquid chromatography - determination of column efficiency, *Analytical Chemistry* **1959**, 31(3), 357–365.
- [134] R. J. E. Esser, Effect of detector volume on recorded shape of chromatographic peaks obtained by spectrophotometric detection, *Zeitschrift Für Analytische Chemie Fresenius* **1968**, 236(APR), 59.
- [135] J. W. Li, Comparison of the capability of peak functions in describing real chromatographic peaks, *Journal of Chromatography A* **2002**, 952(1-2), 63–70.



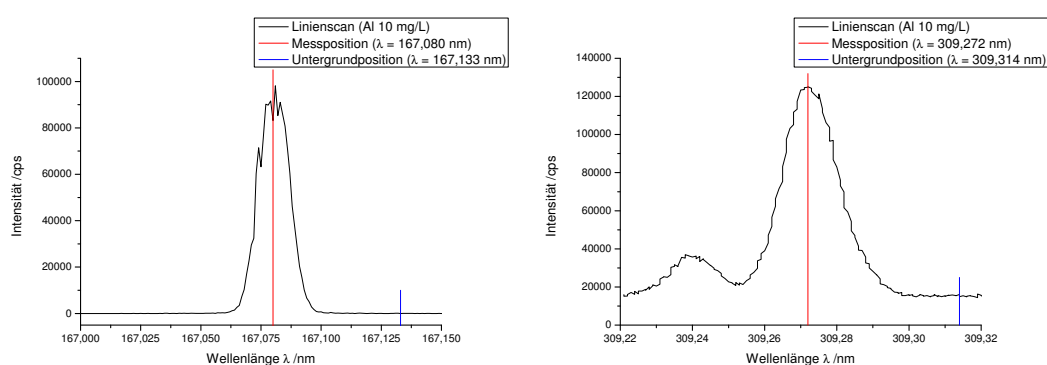
- [136] M. Otto, *Analytische Chemie*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [137] V. A. Fassel, Quantitative elemental analyses by plasma emission-spectroscopy, *Science* **1978**, 202(4364), 183–191.
- [138] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [139] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie*, 8. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **2003**.
- [140] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, **2007**.
- [141] J. R. Gispert, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [142] R. Martens-Menzel, *Physikalische Chemie in der Analytik*, 1. Aufl., Teubner-Verlag, Stuttgart, **2003**.
- [143] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [144] F. A. Dunand, L. Helm, A. E. Merbach, in *Solvent exchange on metal ions*, Bd. 54 von *Advances in Inorganic Chemistry*, Academic Press, **2003**, S. 1 – 69.
- [145] F. Helfferich, *Ion Exchange*, Dover Publications, Mineola, **1995**.
- [146] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [147] J. A. Campbell, *Allgemeine Chemie - Energetik, Dynamik und Struktur chemischer Systeme*, Wiley-VCH, Weinheim, **1980**.
- [148] DIN 32645, *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmung unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*, Beuth Verlag, Berlin, **2008**.

- [149] C. Winter, *Einfluss thermodynamischer und kinetischer Parameter auf die Anwendbarkeit der online Kopplung IC-ICP-AES für die Elementspeziesanalyse*, Bachelor-Arbeit, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [150] L. Helm, A. E. Merbach, Water exchange on metal ions: experiments and simulations, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *187*, 151–181, DOI 10.1016/S0010-8545(99)90232-1.
- [151] H. Eyring, The Activated Complex in Chemical Reactions, *The Journal of Chemical Physics* **1935**, *3*(2), 107–115.
- [152] R. B. Jordan, *Mechanismen anorganische und metallorganischer Reaktionen*, Teubner-Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [153] L. Ciavatta, M. Iuliano, A. Vitiello, Stability constants of chromium(III) oxalate complexes in 1 m NaClO<sub>4</sub> at 60 °C, *Annali di Chimica* **2000**, *90*, 169–179.
- [154] J. P. Gustafsson, *Visual MINTEQ 3.0*, **2010**.
- [155] R. Jozsai, M. Purgel, I. Papai, H. Wakita, I. Toth, Multinuclear NMR and DFT studies of the structure and fluxionality for M-III-ethylenediamine-tetraacetate complexes (M(EDTA)(-), M = Al, Ga and In) in solution, *Journal of Molecular Liquids* **2007**, *131*, 72–80.
- [156] A. K. Covington, M. Paabo, R. A. Robinson, R. G. Bates, Use of Glass Electrode In Deuterium Oxide and Relation Between Standardized Pd (pad) Scale and Operational Ph In Heavy Water, *Analytical Chemistry* **1968**, *40*(4), 700–706.
- [157] J. Tripp, *Einfluss der funktionellen Gruppe auf die Selektivität pfpfpolymerisierter Anionenaustauscher*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2014**.

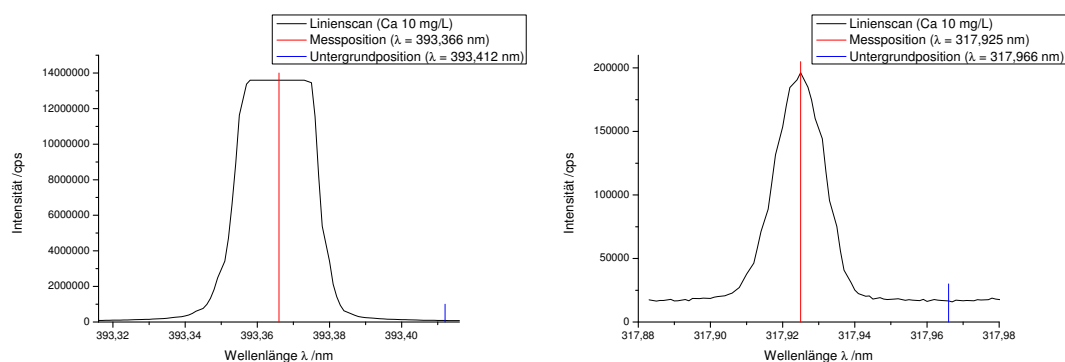
## 9 Anhang

### 9.1 Linienscans ICP-AES

In diesem Abschnitt sollen zunächst die Linienscans der verschiedenen Emissionslinien am ICP-AES gezeigt und dann die wichtigsten Kennzahlen dazu aufgeführt werden. Die Darstellung des Scans erfolgt nur für die leistungsstärksten Linien eines Elementes. Die meisten Metallkonzentrationen betragen 10 mg/L. Ausnahmen bilden hier Gallium und Indium mit 20 mg/L. Die Bestimmung der statistischen Größen der Emissionslinien in den Tabellen 31 und 32 erfolgt nach den Gleichungen (66) - (68).



**Abbildung 114:** Emissionslinien für Al;  $\lambda = 167,083 \text{ nm}$  (links) und  $\lambda = 309,271 \text{ nm}$  (rechts).



**Abbildung 115:** Emissionslinien für Ca;  $\lambda = 393,366 \text{ nm}$  (links) und  $\lambda = 317,933 \text{ nm}$  (rechts).

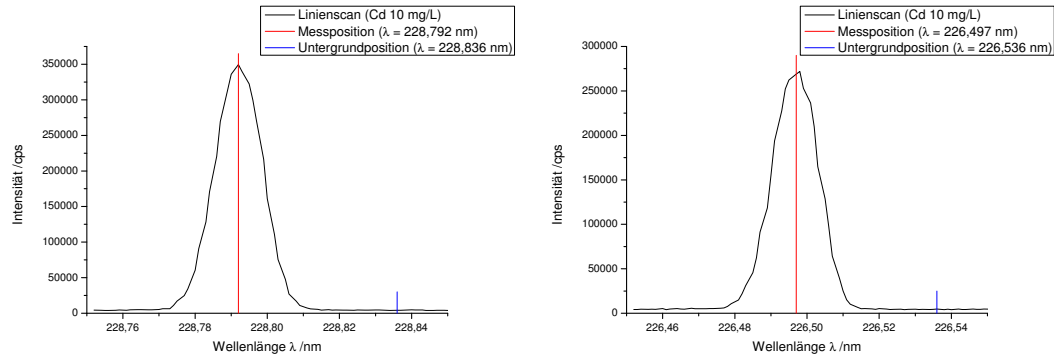


Abbildung 116: Emissionslinien für Cd;  $\lambda = 228,802 \text{ nm}$  (links) und  $\lambda = 226,502 \text{ nm}$  (rechts).

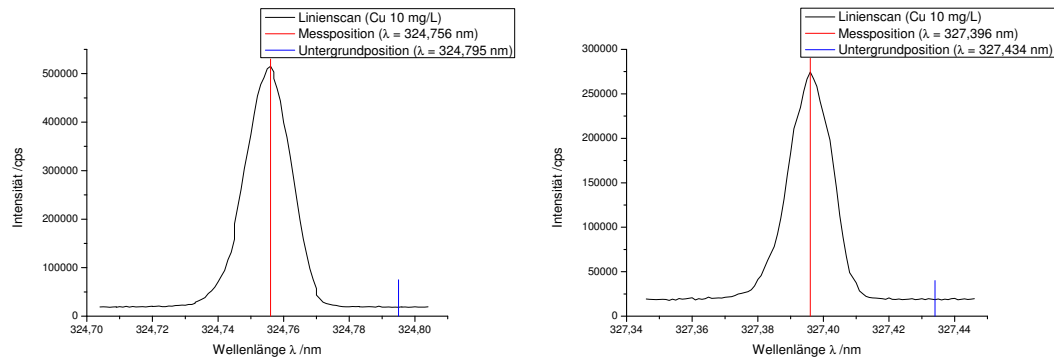


Abbildung 117: Emissionslinien für Cu;  $\lambda = 324,754 \text{ nm}$  (links) und  $\lambda = 327,396 \text{ nm}$  (rechts).

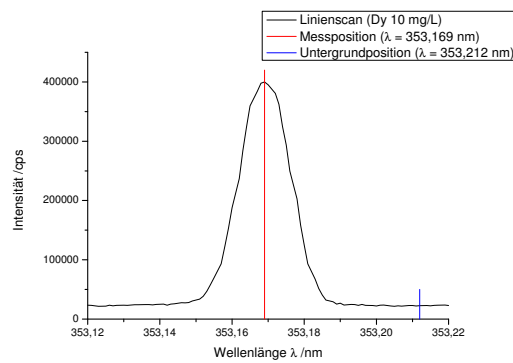


Abbildung 118: Emissionslinie für Dy;  $\lambda = 353,170 \text{ nm}$ .

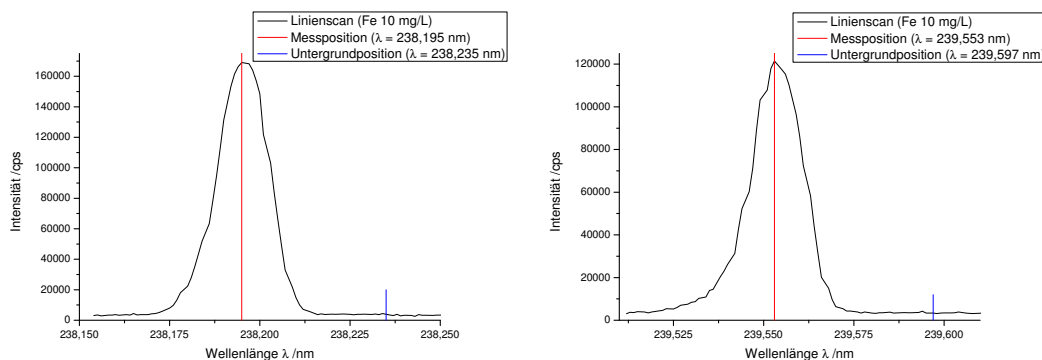


Abbildung 119: Emissionslinien für Fe;  $\lambda = 238,204 \text{ nm}$  (links) und  $\lambda = 239,562 \text{ nm}$  (rechts).

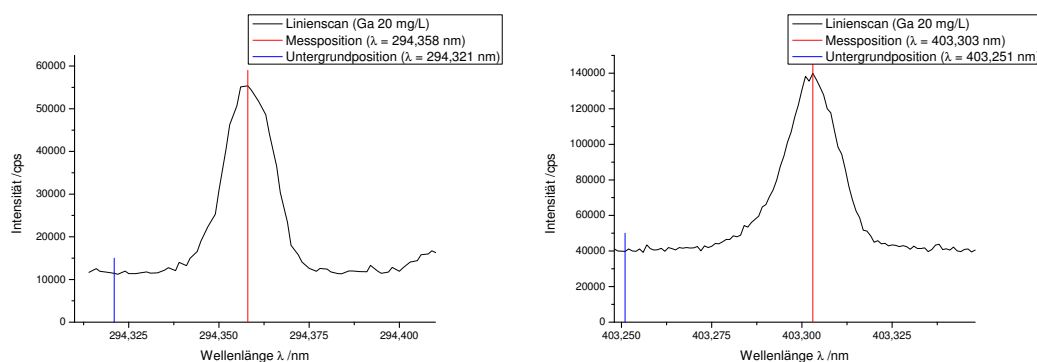


Abbildung 120: Emissionslinien für Ga;  $\lambda = 294,364 \text{ nm}$  (links) und  $\lambda = 403,298 \text{ nm}$  (rechts).

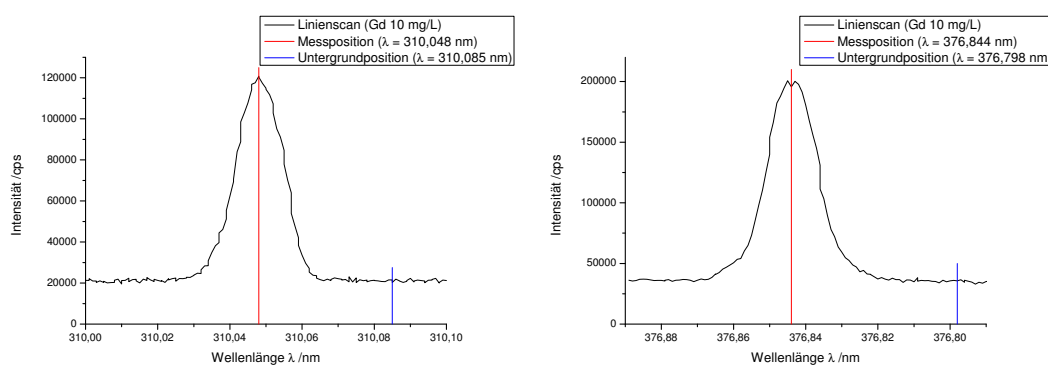


Abbildung 121: Emissionslinien für Gd;  $\lambda = 310,050 \text{ nm}$  (links) und  $\lambda = 376,839 \text{ nm}$  (rechts).

## 9.1 Linienscans ICP-AES

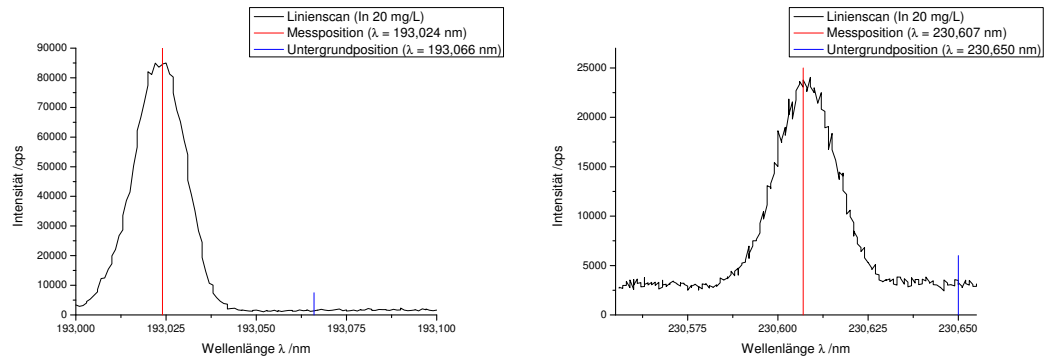


Abbildung 122: Emissionslinien für In;  $\lambda = 193,050$  nm (links) und  $\lambda = 230,606$  nm (rechts).

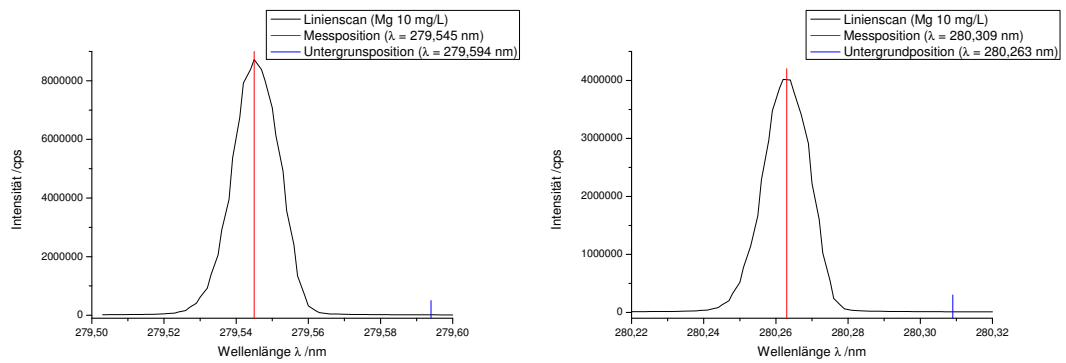


Abbildung 123: Emissionslinien für Mg;  $\lambda = 279,553$  nm (links) und  $\lambda = 280,270$  nm (rechts).

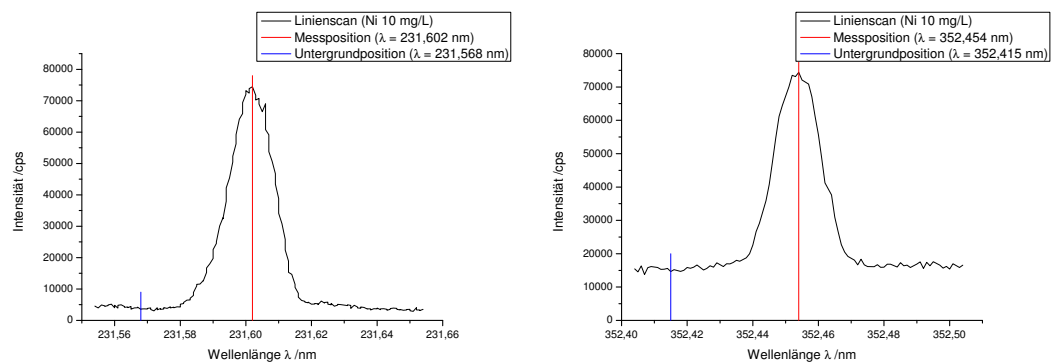


Abbildung 124: Emissionslinien für Ni;  $\lambda = 231,604$  nm (links) und  $\lambda = 352,454$  nm (rechts).

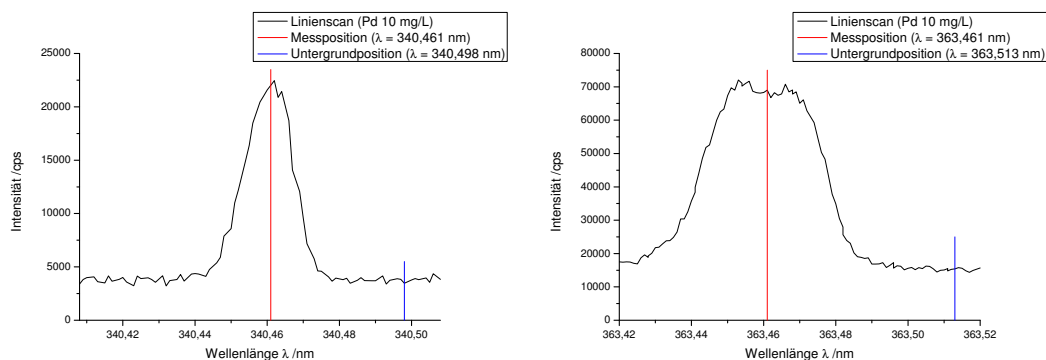


Abbildung 125: Emissionslinien für Pd;  $\lambda = 340,458 \text{ nm}$  (links) und  $\lambda = 363,470 \text{ nm}$  (rechts).

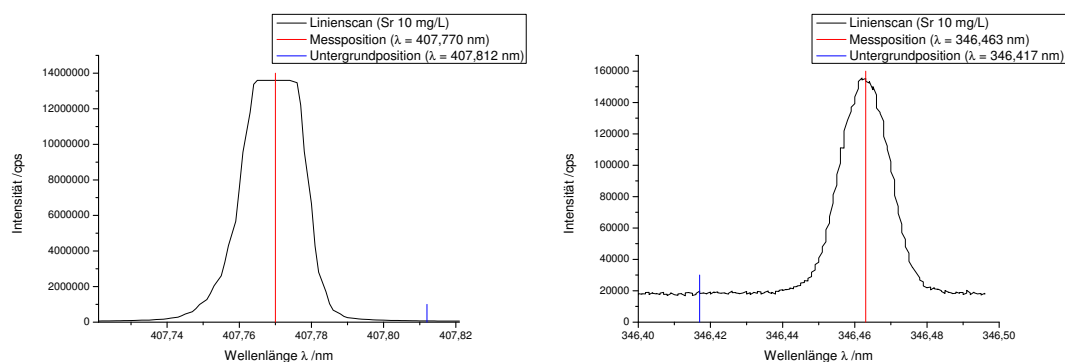


Abbildung 126: Emissionslinien für Sr;  $\lambda = 407,771 \text{ nm}$  (links) und  $\lambda = 346,446 \text{ nm}$  (rechts).

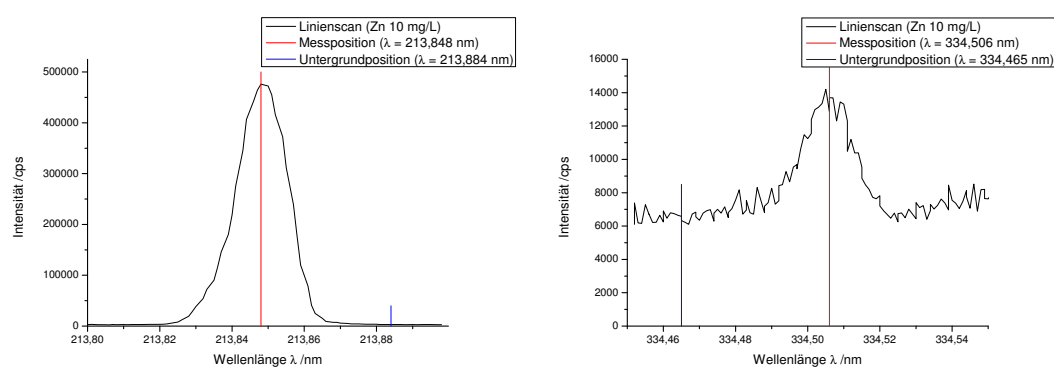


Abbildung 127: Emissionslinien für Zn;  $\lambda = 213,848 \text{ nm}$  (links) und  $\lambda = 334,502 \text{ nm}$  (rechts).

**Tabelle 31:** Kennzahlen der Emissionslinien am ICP-AES - Teil 1.

E	$\lambda_E$ /nm	$\lambda_M$ /nm	$\lambda_U$ /nm	$I_M$ /cps	$I_U$ /cps	$\Delta\lambda$ /cps	$\sigma_U$ /cps
<b>Al</b>	167,083	167,080	167,133	83140	70	83070	33
Al	309,271	309,272	309,314	124835	15500	109335	393
Al	396,152	396,149	396,193	221840	29590	192250	825
Ca	315,887	315,881	315,924	114010	16370	97640	683
Ca	317,933	317,925	317,966	196180	16640	179540	643
<b>Ca</b>	393,366	393,366	393,412	Detektor-Overflow			
Cd	214,438	214,428	214,462	302970	6150	296820	768
Cd	226,502	226,497	226,536	268970	4680	264290	224
<b>Cd</b>	228,802	228,792	228,836	349560	4100	345460	273
Cu	224,700	224,700	224,669	91580000	4110000	87470000	393575
<b>Cu</b>	324,754	324,756	324,795	515140	18440	496700	496
Cu	327,396	327,396	327,434	274480	18630	255850	503
<b>Dy</b>	353,170	353,169	353,212	399880	22700	377180	736
Fe	234,349	234,344	234,303	63350	3130	60220	213
<b>Fe</b>	238,204	238,195	238,235	169070	3840	165230	460
Fe	239,562	239,553	239,597	121490	3350	118140	259
Fe	259,940	259,940	259,900	41590	1600	39990	158
<b>Ga</b>	294,364	294,358	294,321	55360	11440	43920	1376
Ga	403,298	403,303	403,251	139910	39790	100120	990
Gd	303,284	303,281	303,321	73040	19240	53800	733
<b>Gd</b>	310,050	310,048	310,085	120555	20915	99640	480
Gd	335,047	335,050	335,084	65200	8930	56270	443
Gd	335,862	335,866	335,899	48520	9170	39350	337
Gd	336,223	336,228	336,183	61040	8170	52870	350
Gd	342,247	342,246	342,204	42270	3400	38870	369



**Tabelle 31:** Kennzahlen der Emissionslinien am ICP-AES - Teil 1. (Forts.)

E	$\lambda_E$ /nm	$\lambda_M$ /nm	$\lambda_U$ /nm	$I_M$ /cps	$I_U$ /cps	$\Delta\lambda$ /cps	$\sigma_U$ /cps
Gd	358,496	358,492	358,536	96410	19400	77010	603
Gd	376,839	376,844	376,798	195690	35670	160020	892
In	193,050	193,024	193,066	84570	1380	83190	203
<b>In</b>	230,606	230,607	230,650	23410	3285	20125	292
In	303,936	303,929	303,972	41140	19190	21950	634
In	325,609	325,609	325,571	65980	25420	40560	534
<b>Mg</b>	279,553	279,545	279,594	8721160	14870	8706290	792
Mg	279,806	279,792	279,834	47870	7430	40440	341
Mg	280,270	280,309	280,263	4012380	10800	4001580	543
Mg	285,213	285,212	285,249	470880	7580	463300	359
Mg	383,826	383,823	383,867	124880	30300	94580	961
<b>Ni</b>	231,604	231,602	231,568	74450	3580	70870	361
Ni	341,476	341,477	341,514	14510	3080	11430	217
Ni	352,454	352,454	352,415	74380	14630	59750	663
Pd	192,963	kein Elementsignal					
Pd	193,230	193,238	193,206	2570	1450	1120	188
Pd	197,270	kein Elementsignal					
<b>Pd</b>	340,458	340,461	340,498	22020	3460	18560	225
Pd	363,470	363,461	363,513	69000	15400	53600	486
Sr	176,960	176,976	176,933	1160	175	985	82
Sr	177,840	177,852	177,807	1930	80	1850	87
Sr	346,446	346,463	346,417	154345	19050	135295	730
<b>Sr</b>	407,771	407,770	407,812	Detektor-Overflow			
<b>Zn</b>	213,848	213,848	213,884	476150	3210	472940	95
Zn	330,259	330,256	330,220	28720	19810	8910	637

**Tabelle 31:** Kennzahlen der Emissionslinien am ICP-AES - Teil 1. (Forts.)

E	$\lambda_E$ /nm	$\lambda_M$ /nm	$\lambda_U$ /nm	$I_M$ /cps	$I_U$ /cps	$\Delta\lambda$ /cps	$\sigma_U$ /cps
Zn	334,502	334,506	334,465	13280	6455	6825	268

Hier steht E für Element,  $\lambda_E$  für die Wellenlänge der Emission,  $\lambda_M$  für die Wellenlänge der Messposition,  $\lambda_U$  für die Wellenlänge der Untergrundposition,  $I_M$  für die Intensität auf  $\lambda_M$ ,  $I_U$  für die Intensität auf  $\lambda_U$ ,  $\Delta\lambda$  für das Netto-Signal und  $\sigma_U$  für die Standardabweichung des Untergrunds. Die hervorgehobenen Elementsymbole markiert die empfohlene Messwellenlänge.

**Tabelle 32:** Kennzahlen der Emissionslinien am ICP-AES - Teil 2.

E	$\lambda_E$ /nm	BEC-Wert /mg/L	NWG /mg/L	SNR
<b>Al</b>	167,083	0,008	0,012	2493,3
Al	309,271	1,418	0,108	278,1
Al	396,152	1,539	0,129	233,0
Ca	315,887	1,677	0,210	142,9
Ca	317,933	0,927	0,107	279,2
<b>Ca</b>	393,366			
Cd	214,438	0,207	0,078	386,6
Cd	226,502	0,177	0,025	1178,1
<b>Cd</b>	228,802	0,119	0,024	1264,6
Cu	224,700	0,470	0,135	222,2
<b>Cu</b>	324,754	0,371	0,030	1000,7
Cu	327,396	0,728	0,059	508,3
<b>Dy</b>	353,170	0,602	0,059	512,6
Fe	234,349	0,520	0,106	283,0
<b>Fe</b>	238,204	0,232	0,083	359,5
Fe	239,562	0,284	0,066	456,8

**Tabelle 32:** Kennzahlen der Emissionslinien am ICP-AES - Teil 2. (Forts.)

E	$\lambda_E$ /nm	BEC /mg/L	NWG /mg/L	SNR
Fe	259,940	0,400	0,119	252,3
Ga	294,364	5,209	1,880	31,9
Ga	403,298	7,948	0,593	101,1
Gd	303,284	3,576	0,409	73,4
<b>Gd</b>	310,050	2,099	0,145	207,4
Gd	335,047	1,587	0,236	126,9
Gd	335,862	2,330	0,257	116,7
Gd	336,223	1,545	0,199	151,1
Gd	342,247	0,875	0,284	105,5
Gd	358,496	2,519	0,235	127,6
Gd	376,839	2,229	0,167	179,4
In	193,050	0,332	0,147	409,1
<b>In</b>	230,606	3,265	0,870	68,9
In	303,936	17,485	1,732	34,6
In	325,609	12,535	0,790	75,9
<b>Mg</b>	279,553	0,017	0,003	10988,2
Mg	279,806	1,837	0,253	118,5
Mg	280,270	0,027	0,004	7365,0
Mg	285,213	0,164	0,023	1291,4
Mg	383,826	3,204	0,305	98,4
<b>Ni</b>	231,604	0,505	0,153	196,5
Ni	341,476	2,695	0,570	52,7
Ni	352,454	2,449	0,333	90,2
Pd	193,230	12,946	5,032	6,0
<b>Pd</b>	340,458	1,864	0,364	82,3

**Tabelle 32:** Kennzahlen der Emissionslinien am ICP-AES - Teil 2. (Forts.)

E	$\lambda_E$ /nm	BEC /mg/L	NWG /mg/L	SNR
Pd	363,470	2,873	0,272	110,2
Sr	176,960	1,777	2,498	12,0
Sr	177,840	0,432	1,408	21,3
Sr	346,446	1,408	0,162	185,4
<b>Sr</b>	407,771			
<b>Zn</b>	213,848	0,068	0,006	4962,1
Zn	330,259	22,233	2,146	14,0
Zn	334,502	9,458	1,177	25,5

## 9.2 Thermodynamische Datengrundlage von Visual MINTEAQ

In diesem Teil des Anhangs sind die Komplexbildungskonstanten der betrachteten Komplexe und die Stabilitätskonstanten der verwendeten Komplexbildner in ihren verschiedenen Protonierungsstufen aufgelistet, um die Berechnungen mit Visual MINTEAQ nachvollziehbar zu machen.

**Tabelle 33:** *Stabilitätskonstanten der Komplexbildner.*

Spezies	$\log(K)$	$dH_r / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\text{HF}_{(aq)}$	3,18	13,3
$\text{HF}_2^-$	3,78	17,4
$\text{HOx}^-$	4,266	6,61
$\text{H}_2\text{Ox}_{(aq)}$	5,516	9,61
$\text{HNTA}^{2-}$	10,294	-19
$\text{H}_2\text{NTA}^-$	13,24	-18
$\text{H}_3\text{NTA}_{(aq)}$	15,24	-16
$\text{H}_4\text{NTA}^+$	16,24	-7,7
$\text{HEDTA}^{3-}$	10,948	-21
$\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$	17,221	-36
$\text{H}_3\text{EDTA}^-$	20,338	-28,9
$\text{H}_4\text{EDTA}_{(aq)}$	22,552	-27,9
$\text{H}_5\text{EDTA}^+$	24,052	-25,9
$\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$	23,94	-25,1
$\text{OH}^-$	-13,997	55,81

**Tabelle 34:** Komplexbildungskonstanten  $\log(K)$  bestimmter Metall-Komplexe.

Komplex	Cr	Al	Fe	Ga	In
$[\text{MF}]^{2+}$	15,04	7,01	6,04	5,28	4,65
$[\text{MF}_2]^+$	18,88	12,63	10,66	9,34	8
$\text{MF}_3(\text{aq})$	21,55	16,7	13,7	12,08	10,3
$[\text{MF}_4]^-$		19,4			11,4
$[\text{MOx}]^+$	7,40	7,73	9,15	7,68	7,3
$[\text{MOx}_2]^-$	13,54	13,41	15,45	14,02	13,19
$[\text{MOx}_3]^{3-}$	18,07	17,09	19,83	19,09	15,82
$[\text{MHOx}]^{2+}$		7,46			8,16
$\text{M}(\text{OH})\text{Ox}_{(\text{aq})}$		2,57			
$[\text{M}(\text{OH})\text{Ox}_2]^{2-}$		6,84			
$[\text{M}(\text{OH})_2\text{Ox}]^-$		-3,12			
$\text{MNTA}_{(\text{aq})}$	21,2	13,32	17,82	15,67	15,73
$[\text{MNTA}_2]^{3-}$	29,5		25,92		25,62
$[\text{MHNTA}]^+$		15,22	18,72		18,6
$[\text{M}(\text{OH})\text{NTA}]^-$		8,02	13,25	11,18	
$[\text{M}(\text{OH})_2\text{NTA}]^{2-}$		-0,68	5,24	3,33	
$[\text{M}(\text{OH})_3\text{NTA}]^{3-}$			-6,12		
$[\text{MEDTA}]^-$	35,8	18,96	27,66	24,26	27,46
$\text{MHEDTA}_{(\text{aq})}$	37,72	21,78	29,17	25,54	27,54
$[\text{M}(\text{OH})\text{EDTA}]^{2-}$	28	12,633	19,843	12,403	
$[\text{M}(\text{OH})_2\text{EDTA}]^{3-}$		1,686			
$[\text{M}_2(\text{OH})_2\text{EDTA}_2]^{4-}$			41,676		
$[\text{M}(\text{OH})]^{2+}$	6,27	-4,997	-2,02	-2,897	-3,927
$[\text{M}(\text{OH})_2]^+$		-10,294	-5,75	-6,694	-7,794
$\text{M}(\text{OH})_3(\text{aq})$	-6,35	-16,691	-15		-12,391
$[\text{M}(\text{OH})_4]^-$	-17,81	-23	-22,7	-16,588	-22,088
$[\text{M}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	14,68	-7,694	-2,894		
$[\text{M}_3(\text{OH})_4]^{5+}$	18,77	-13,888	-6,288		

**Tabelle 35:** *Bildungsenthalpien  $dH_r / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  bestimmter Metall-Komplexe.*

Komplex	Cr	Al	Fe	Ga	In
$[\text{MF}]^{2+}$	-83,6	4,6	10	10	10
$[\text{MF}_2]^+$		8,3	17		23
$\text{MF}_3 (\text{aq})$		8,7	29		29
$[\text{MF}_4]^-$		8,7			38
$[\text{MOx}]^+$			5,4		
$[\text{MOx}_2]^-$			2		
$[\text{MOx}_3]^{3-}$		16	0,4		
$[\text{MHOx}]^{2+}$					
$\text{M}(\text{OH})\text{Ox}_{(\text{aq})}$					
$[\text{M}(\text{OH})\text{Ox}_2]^{2-}$					
$[\text{M}(\text{OH})_2\text{Ox}]^-$					
$\text{MNTA}_{(\text{aq})}$			13		
$[\text{MNTA}_2]^{3-}$					
$[\text{MHNTA}]^+$					
$[\text{M}(\text{OH})\text{NTA}]^-$					
$[\text{M}(\text{OH})_2\text{NTA}]^{2-}$					
$[\text{M}(\text{OH})_3\text{NTA}]^{3-}$					
$[\text{MEDTA}]^-$		52,7	-11		-30
$\text{MHEDTA}_{(\text{aq})}$		36,7	-11,4		
$[\text{M}(\text{OH})\text{EDTA}]^{2-}$		88,51	3,81		
$[\text{M}(\text{OH})_2\text{EDTA}]^{3-}$					
$[\text{M}_2(\text{OH})_2\text{EDTA}_2]^{4-}$			27,62		
$[\text{M}(\text{OH})]^{2+}$	-41,91	47,81	25,1	22,81	21,81
$[\text{M}(\text{OH})_2]^+$		122,5	37,7		57,62
$\text{M}(\text{OH})_3 (\text{aq})$		176,3	75,3		
$[\text{M}(\text{OH})_4]^-$		183	154,8		
$[\text{M}_2(\text{OH})_2]^{4+}$		74,62	56,42		
$[\text{M}_3(\text{OH})_4]^{5+}$		140,24	65,24		

**Tabelle 36:** Komplexbildungskonstanten  $\log(K)$  der Lanthanoid-Komplexe - Teil 1.

	$[\text{LnF}]^{2+}$	$[\text{LnOx}]^+$	$[\text{LnOx}_2]^-$	$\text{LnNTA}_{(\text{aq})}$	$[\text{LnNTA}_2]^{3-}$	$[\text{Ln}(\text{OH})\text{NTA}]^-$
La	3,6	5,99	9,55	12,39	19,76	4,295
Ce	3,94					
Pr	4,05			12,79	20,94	4,515
Nd	4,13			13,02	21,43	4,885
Sm	4,18			13,24	22,35	5,835
Eu	4,24	6,52	10,76	13,24	22,56	20,08
Gd	4,31	6,39	10,82	13,27	22,58	5,815
Tb	4,45	6,73	10,97	13,43	22,87	6,095
Dy	4,48	9,3		13,55	22,9	6,395
Ho	4,53			13,68	22,98	6,345
Er	4,55			13,82	23,01	6,385
Tm	4,57	6,88	11,24	13,99	23,14	6,235
Yb	4,59	6,72	11,44	14,13	23,33	6,425
Lu	4,62	6,51	11,17	14,24	23,57	6,545

**Tabelle 37:** Bildungsenthalpien  $dH_r / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  der Lanthanoid-Komplexe - Teil 1.

	$[\text{LnF}]^{2+}$	$[\text{LnOx}]^+$	$[\text{LnOx}_2]^-$	$\text{LnNTA}_{(\text{aq})}$	$[\text{LnNTA}_2]^{3-}$	$[\text{Ln}(\text{OH})\text{NTA}]^-$
La	12			-3	-8,7	
Ce						
Pr	14			-5,8	-17	
Nd	13			-6,2	-19	
Sm	10			-7,1	-23	
Eu	9,6			-6,2	-25	
Gd	9,2			-3	-26	
Tb	9,2			-1	-24	
Dy	9,2				-21	
Ho	10			0,08	-19	
Er	10				-13	
Tm	10			-0,4	-7,5	
Yb	11			-1	-6,2	
Lu	11			-1	-3	



**Tabelle 38:** Komplexbildungskonstanten  $\log(K)$  der Lanthanoid-Komplexe - Teil 2.

	$[\text{LnEDTA}]^-$	$\text{LnHEDTA}_{(\text{aq})}$	$[\text{Ln}(\text{OH})]^{2+}$
La	17,92	20,38	-8,81
Ce	18,49	20,4	-8,34
Pr	18,86	20,67	-8,32
Nd	19,07	20,78	-8,18
Sm	19,62	21,33	-7,84
Eu	19,81	21,42	-7,76
Gd	19,91	21,42	-7,83
Tb	20,43	21,54	-7,64
Dy	20,86	21,77	-7,59
Ho	21,12	21,83	-7,56
Er	21,45		-7,52
Tm	21,88		-7,39
Yb	22,05		-7,24
Lu	22,3		-7,27

**Tabelle 39:** Bildungsenthalpien  $dH_r / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  der Lanthanoid-Komplexe - Teil 2.

	$[\text{LnEDTA}]^-$	$\text{LnHEDTA}_{(\text{aq})}$	$[\text{Ln}(\text{OH})]^{2+}$
La	-12		43,1
Ce	-12		56,9
Pr	-13		54,4
Nd	-15		51,4
Sm	-14		42,7
Eu	-10		45,2
Gd	-6,6		52,7
Tb	-4,6		50,2
Dy	-5		57,3
Ho	-5,8		49
Er	-7,1		46
Tm	-7,9		49
Yb	-9,6		41,8
Lu	-10		41,4

**Tabelle 40:** *Thermodynamische Daten einiger Lanthanoid-Komplexe.*

Komplex	$\log(K)$	$dH_r / \frac{kJ}{mol}$
$[\text{Nd}(\text{OH})_4]^-$	-37,388	
$[\text{Nd}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	-13,894	
$[\text{EuF}_2]^+$	6,71	16
$[\text{GdF}_2]^+$	7,2	